

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Alexandre Henrique Bortolotto Teixeira

**CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE VIDROS
MONOLÍTICOS E COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
VITROCERÂMICAS DOS SISTEMAS LZS E LZSA**

Florianópolis
2016

Alexandre Henrique Bortolotto Teixeira

**CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE VIDROS
MONOLÍTICOS E COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
VITROCERÂMICAS DOS SISTEMAS LZS E LZSA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Teixeira, Alexandre Henrique Bortolotto

Cinética de cristalização superficial de vidros monolíticos e comportamento mecânico de vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA/Alexandre Henrique Bortolotto Teixeira; orientador, Antonio Pedro Novaes de Oliveira; coorientador, Oscar Rubem Klegues Montedo – Florianópolis, SC, 2016.

84 p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências.

1. Cristalização. 2. Vidros. 3. LZS. 4. LZSA. 5. Propriedades Mecânicas. I. Oliveira, Antonio Pedro. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Alexandre Henrique Bortolotto Teixeira

**CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE VIDROS
MONOLÍTICOS E COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
VITROCERÂMICAS DOS SISTEMAS LZS E LZSA**

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do Título de Mestre, Área de Concentração Cerâmica e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 31 de maio de 2016.

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira (Coordenador – PGMAT)

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira (Orientador, UFSC)

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo (Coorientador, UNESC)

Banca examinadora:

Prof. Dr. Dachamir Hotza (EQA/UFSC)

Prof. Dr. Agenor De Noni Jr. (UNESC)

Profa. Dra. Marilena Valadares Folgueras (UDESC)

Dedico este trabalho a toda minha família que sempre esteve ao meu lado me apoiando. Minha inspiração e razão de seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Santa Catarina, e seus colaboradores, que direta ou indiretamente contribuíram para o aprendizado e desenvolvimento do acadêmico.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, coordenadores, professores e colaboradores.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro, no âmbito da CHAMADA UNIVERSAL – MCTI/CNPq Nº 14/2014, e pela concessão de bolsas de mestrado e de iniciação científica (IC).

Ao Professor Orientador Antonio Pedro Novaes de Oliveira, por todo o seu apoio, incentivo, orientação e dedicação na realização deste trabalho.

Ao Professor Coorientador Oscar Rubem Klegues Montedo, pelos aconselhamentos que contribuíram muito para a realização deste trabalho.

A minha irmã, grande companheira de jornada acadêmica e de vida Luyza Bortolotto Teixeira pelo grande apoio e compreensão durante a realização deste trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER), Ana Cláudia Zanette de Araújo, André Luiz Paiva, Bianca Goulart de Oliveira Maia, Caroline Pereira Martendal, Cristiane Kuntz Maykot, Elisângela Guzi de Moraes, Francielly Roussenq Cesconeto, Gilberto Falk, Graziela Guzi de Moraes, Hugo Feuser da Rosa, Hugo Henrique Venturelli, Ida Eunice Pozzobom, Kamila Almeida de Oliveira, Lara Rebouças, Luiza Bonin, Marcelo Tramontin Souza, Naiane Paiva Stochero, Sabrina Arcaro, Vivian Inês dos Santos, Viviane Kettermann Fernandes, pela amizade, companheirismo e imprescindível ajuda dispendida.

Aos amigos do Laboratório de Materiais (LABMAT), em especial Anderson Onofre, Cleber Fenili, Diego Salvaro, Frederico Pereira Júnior, Igor Bavaresco, Luiz Elói Vieira Junior, Maisa Topanotti Darós, Rafaela do Vale Pereira, pela ajuda e disponibilidade na realização de ensaios.

Aos amigos do Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), especialmente Ana Teresita Piotto, Joana Mesquita Guimarães, Patrícia Rabelo Monich, Priscila Lemes, Tatiana Gisset Pineda Vásquez, pela contribuição ao trabalho e pela grande amizade.

Ao Professor Hamilton Pires Maia (do curso de Odontologia) e suas alunas Alana Pereira e Camila Deucher pela gentileza em disponibilizar seu laboratório para alguns ensaios mecânicos.

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito bela para ser insignificante.”

Augusto Branco, 2010

RESUMO

A cinética de crescimento de camadas cristalinas superficiais e sua influência nas propriedades mecânicas, foram estudadas em vidros dos sistemas LZS, $9,56\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,36\text{ZrO}_2\cdot 68,08\text{SiO}_2$ (% massa) e LZSA, $11,70\text{Li}_2\text{O}\cdot 12,60\text{ZrO}_2\cdot 7,10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 68,60\text{SiO}_2$ (% massa). O vidro foi produzido a partir de matérias-primas (Li_2CO_3 , ZrSiO_4 , Al_2O_3 e SiO_2), comercialmente disponíveis. Estas foram dosadas, homogeneizadas e fundidas a $1550\text{ }^\circ\text{C}/120\text{ min}$ e, os líquidos obtidos, vazados em molde metálico. Foi determinada a composição química dos vidros obtidos e análises térmicas foram realizadas para a determinação do coeficiente de expansão térmica e das temperaturas características dos vidros produzidos por meio de calorimetria diferencial exploratória. Analisou-se a cinética de cristalização superficial onde, primeiramente, determinou-se, usando o método não isotérmico de Kissinger, a energia para a cristalização dos vidros. Em seguida, amostras dos vidros foram preparadas e submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas ($825 - 950\text{ }^\circ\text{C}$) e tempos ($30 - 150\text{ min}$), formando camadas cristalinas superficiais. Foi realizado o corte e a preparação ceramográfica (seção transversal), tal que imagens das camadas cristalizadas formadas puderam ser visualizadas (MO/MEV) e medidas. Os resultados mostraram que é possível obter-se vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA, contendo silicatos de lítio e de zircônio e espodumênio- β . As espessuras variaram entre 13 e $3480\text{ }\mu\text{m}$, com taxas de crescimento entre $0,4$ e $25\text{ }\mu\text{m/min}$. Amostras dos vidros foram submetidas a tratamentos térmicos ($775\text{ }^\circ\text{C}/540 - 780\text{ min}$, LZS, $700\text{ }^\circ\text{C}/480 - 720\text{ min}$, LZSA) para a formação de uma camada cristalina superficial e posterior análise das propriedades mecânicas dos vitrocerâmicos formados. Para ambos os sistemas, houve um incremento nas propriedades analisadas que foram módulo de elasticidade, resistência mecânica à flexão e microdureza *Vickers*. Este incremento está ligado a formação de uma camada de forças compressivas superficiais geradas em função da evolução da camada cristalina.

Palavras-chave: vidros, cristalização superficial, resistência mecânica.

ABSTRACT

The growth kinetics of surface crystalline layers and its effect on mechanical properties were studied in glasses system LZS, $9,56\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,36\text{ZrO}_2\cdot 68,08\text{SiO}_2$ (wt. %) and LZSA, $11,70\text{Li}_2\text{O}\cdot 12,60\text{ZrO}_2\cdot 7,10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 68,60\text{SiO}_2$ (wt. %). The glasses were produced from commercial raw materials (Li_2CO_3 , ZrSiO_4 , Al_2O_3 e SiO_2). These, were weighted, homogenized and melted ($1550\text{ }^\circ\text{C}/120\text{ min}$) and casted in metal mold. Was determined the chemical composition of the glasses and thermal analysis were done in order to determine thermal expansion coefficient and the characteristic temperatures of the glasses produced by differential scanning calorimetry. We analyzed the surface crystallization kinetics; first, it was determined, using the non-isothermal method of Kissinger to determine the energy for crystallizing the glasses. Then samples were prepared and heat-treated at different temperatures ($825 - 950\text{ }^\circ\text{C}$) and times ($30 - 150\text{ min}$) making the crystal layers. After, the samples were cutted, ground and polished (cross-section), such that images of the crystallized layer formed could be visualized (OM/SEM) and measured. The results shown that is possible to obtain glass-ceramics from LZS and LZSA system, with lithium and zirconium silicates and spodumene- β . The thickness varied between 13 and $3480\text{ }\mu\text{m}$, with growth rate between 0.4 and $25\text{ }\mu\text{m/min}$. Other samples were heat-treated ($775\text{ }^\circ\text{C}/540 - 780\text{ min}$, LZS, $700\text{ }^\circ\text{C}/480 - 720\text{ min}$, LZSA) to generate crystalline layer and evaluate the mechanical properties in the glass-ceramics obtained. For both, there has been an increase in the analyzed properties, which were elastic modulus, flexural strength and Vickers hardness. This growth is linked to the formation of a compressive layer on surface generated due to the evolution of the crystalline layer.

Keywords: glass, surface crystallization, flexural strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição de tensões originadas pelo processo de têmpera térmica.	24
Figura 2 – Movimentação iônica durante o processo de têmpera química.	25
Figura 3 – Diagrama comparativo entre as tensões residuais na têmpera térmica e química.	26
Figura 4 – Fluxograma com as matérias primas e descrição das principais etapas de processamento realizadas nesta pesquisa.	32
Figura 5 – Micrografia (MO) mostrando a metodologia utilizada para medir as camadas cristalinas formadas utilizando o software ImageJ®.	37
Figura 6 – Curva de expansão térmica linear do vidro LZS.	42
Figura 7 – Curva de expansão térmica linear do vidro LZSA.	42
Figura 8 – Calorimetria diferencial exploratória (DSC) para o vidro LZS em função da temperatura.	44
Figura 9 – Calorimetria diferencial exploratória (DSC) para o vidro LZSA em função da temperatura.	44
Figura 10 – Calorimetria diferencial exploratória (DSC) a taxas de (a) 10, (b) 15 e (c) 20 °C/min para o vidro LZS.	46
Figura 11 – Calorimetria diferencial exploratória (DSC) a taxas de (a) 10, (b) 15 e (c) 20 °C/min para o vidro LZSA.	46
Figura 12 – Função linear do gráfico de $\ln(T_p^2/\alpha)$ pelo inverso da temperatura ($1/T$), do vidro LZS.	47
Figura 13 – Função linear do gráfico de $\ln(T_p^2/\alpha)$ pelo inverso da temperatura ($1/T$), do vidro LZSA.	48
Figura 14 – Variação da espessura de camada cristalizada em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico para o vidro LZS.	49
Figura 15 – Variação da espessura de camada cristalizada em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico para o vidro LZSA.	49
Figura 16 – Micrografias (MEV) de amostras de vidro LZS tratadas termicamente a: (a) 875 °C por 90 min e (b) 925 °C por 60 min. Aumento de 100x, com ataque químico (HF 2 %).	51
Figura 17 – Micrografias (MEV) de amostras de vidro LZSA tratadas termicamente a: (a) 825 °C por 120 min e (b) 900 °C por 90 min. Aumento de 200x, com ataque químico (HF 2 %).	51
Figura 18 – Difratoogramas de raios X de amostras de vidro LZS tratadas termicamente: (a) 875 °C por 90 min; (b) 925 °C por 60 min. (A= $\text{Li}_2\text{ZrSiO}_6$; MS= Li_2SiO_3).	52

Figura 19 – Difrátogramas de raios X das superfícies de amostras de vidro LZSA tratadas termicamente a: (a) 825 °C por 120 min; (b) 900 °C por 90 min. (MS=Li ₂ SiO ₃ ; Z= ZrSiO ₄ ; E= LiAlSi ₂ O ₆ (espodumênio-β); DS= Li ₂ Si ₂ O ₅).	52
Figura 20 – Variação da espessura de camada cristalizada em função do tempo de tratamento térmico para o vidro LZS para a temperatura de 775°C.....	54
Figura 21 – Variação da espessura de camada cristalizada em função do tempo de tratamento térmico para o vidro LZSA para a temperatura de 700 °C.....	54
Figura 22 – Micrografias (MEV) de amostras de vidro do sistema LZS tratadas termicamente a 775 °C por: (a) 540 e (b) 780 min. Aumento de 400x, com ataque químico (HF 2 %).	55
Figura 23 – Micrografias (MEV) de amostras de vidro do sistema LZSA tratadas termicamente a 700 °C por: (a) 480 e (b) 720 min. Aumento de 400x, com ataque químico (HF 2 %).	55
Figura 24 – Difrátogramas de raios X de amostras de vidro LZS (a) sem tratamento e tratadas termicamente a 775 °C por: (b) 540, (c) 600, (d) 660, (e) 720 e (f) 780 min. (A=Li ₂ ZrSiO ₆ ; MS=Li ₂ SiO ₃).	56
Figura 25 – Difrátogramas de raios X de amostras de vidro LZSA em (a) sem tratamento e tratadas termicamente a 700 °C por: (b) 480, (c) 540, (d) 600, (e) 660 e (f) 720 min (E= LiAlSi ₂ O ₆ (Espodumênio-β); DS= Li ₂ Si ₂ O ₅).	57
Figura 26 – Módulo de elasticidade para o sistema LZS nas condições (* ST) sem tratamento térmico e com diferentes espessuras de camada cristalina.	58
Figura 27 – Módulo de elasticidade para o sistema LZSA nas condições (* ST) sem tratamento térmico e com diferentes espessuras de camada cristalina.	59
Figura 28 – Resistência mecânica à flexão com a evolução da camada cristalina no sistema LZS (* ST = Vidro sem tratamento térmico).....	60
Figura 29 – Resistência mecânica à flexão com a evolução da camada cristalina no sistema LZSA (* ST = Vidro sem tratamento térmico)....	61
Figura 30 – Microdureza Vickers com evolução no tempo de tratamento para o sistema LZS (* ST = Vidro sem tratamento térmico).....	62
Figura 31 – Microdureza Vickers com evolução no tempo de tratamento para o sistema LZSA (* ST = Vidro sem tratamento térmico).....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química dos vidros LZS e LZSA.	41
Tabela 2 – Temperatura de pico de cristalização para cada taxa de aquecimento investigada nos vidros LZS e LZSA.	47
Tabela 3 – Evolução da taxa de crescimento das camadas cristalizadas nos vidros dos sistemas LZS e LZSA em função da temperatura.	50
Tabela 4 – Espessura de camada cristalina atingida nos tratamentos térmicos para os vidros LZS e LZSA.....	58

ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
b	Largura da amostra (mm)
CETL	Coefficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
d	Média dos comprimentos das diagonais impressas (mm)
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
E	Módulo de Young (GPa)
E_c	Energia de cristalização (kJ/mol)
F	Força aplicada (N)
f_f	Frequência de ressonância da amostra (Hz)
FRX	Fluorescência de raios X
g	Massa da amostra (g)
h	Espessura da amostra (mm)
H_v	Dureza <i>Vickers</i> (GPa)
L	Comprimento da amostra (mm)
l	Distância entre os apoios (mm)
LZS	$\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$
LZSA	$\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
m	Fator indicativo do tipo de cristalização
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
n	Fator indicativo do tipo de cristalização
R	Constante dos gases (J/K·mol)
T_g	Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)
T_p	Temperatura máxima no pico de cristalização ($^{\circ}\text{C}$)
T_s	Temperatura de amolecimento dilatométrico ($^{\circ}\text{C}$)
α	Taxa de aquecimento aplicada ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
Δw	Área sob a curva de cristalização (J· $^{\circ}\text{C}/\text{s}$)
σ_F	Tensão de resistência à flexão (MPa)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 OBJETIVOS.....	20
1.1.1 Objetivo geral.....	20
1.1.2 Objetivos específicos.....	20
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 VIDROS	23
2.1.1 Aumento de resistência mecânica em vidros.....	23
2.2 VIDROS DO SISTEMA LZS.....	27
2.3 VIDROS DO SISTEMA LZSA.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS.....	33
3.1.1 Mistura e fusão dos pós	33
3.1.2 Caracterização dos vidros.....	33
3.2 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	34
3.2.1 Estudo da energia de cristalização.....	34
3.2.2 Preparação de corpos de prova para estudo da taxa de cristalização superficial.....	35
3.2.3 Tratamentos térmicos.....	36
3.2.4 Análise da camada cristalina formada	36
3.2.5 Identificação das fases cristalinas formadas	37
3.2.6 Estudo da taxa de cristalização e fases formadas nas amostras ensaiadas mecanicamente	37
3.3 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO	38
3.3.1 Preparação dos corpos de prova.....	38
3.3.2 Tratamentos térmicos.....	38
3.3.3 Ensaio mecânicos.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS	41
4.1.1 Análise Química	41
4.1.2 Expansão térmica.....	42
4.1.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	43
4.2 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	45

4.2.1	Estudo da energia de cristalização.....	45
4.2.2	Taxa de cristalização superficial	49
4.2.3	Estudo da cinética de cristalização e fases formadas nas amostras ensaiadas mecanicamente	53
4.3	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO	57
4.3.1	Módulo de elasticidade	58
4.3.2	Resistência à flexão	60
4.3.3	Microdureza Vickers (H_v).....	62
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
5.1	CONCLUSÕES.....	65
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
	REFERÊNCIAS	69
	ANEXO I.....	75
	ANEXO II	77
	ANEXO III.....	79

1 INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades físicas e químicas dos vidros é de fundamental importância para a determinação de suas possíveis aplicações, pois cada composição de vidro apresenta aplicações específicas em função das propriedades apresentadas (MACRELLI, 2001). Uma delas é a resistência mecânica, que é um fator determinante para a designação de uso de um material (CALLISTER, 2012). Na literatura, o valor teórico da resistência mecânica dos vidros, considerando-se apenas a força das ligações químicas, é de 7000 MPa (DONALD, 1989), porém, devido a defeitos superficiais originados durante o processo de fabricação e/ou serviço, a resistência à flexão dos vidros fica limitada a valores compreendidos entre 35 e 70 MPa (ERNSBERGER, 1966a, 1966b; GARFINKEL, 1969; SHOEMAKER, 1969).

Na prática este valor pode sofrer um incremento considerável se forem aplicados processos que induzam tensões compressivas superficiais nos componentes de vidro (ERNSBERGER, 1966a). Para tanto, a profundidade desta camada deve ser maior que as dimensões das falhas superficiais causadas no processo de fabricação, que podem alcançar dimensões entre 1 e 10 μm (BRUNGS e MCCARTNEY, 1975; MCCARTNEY, 1972). Os principais processos comercialmente utilizados para promover uma camada compressiva superficial mínima de 30 μm são as têmperas térmica e química, esmaltação e a cristalização superficial. (VARSHNEYA, 2010; DONALD, 1989). Neste último processo, uma das etapas envolvidas é a determinação das taxas de crescimento cristalino a partir da superfície, que é um método experimental muito bem consolidado que permite obtenção de resultados confiáveis e reprodutíveis (DONALD, 1989; NAVARRO, 1991).

A cristalização, ou devitrificação, acontece de forma muito mais frequente a partir da superfície dos vidros do que de forma volumétrica, uma vez que as falhas superficiais agem como nucleantes de cristais (STRAND, 1986). Conhecendo e controlando as variáveis envolvidas, como composição química, tempo e temperatura de tratamento, passa a existir a possibilidade de se projetar os ciclos de tratamentos térmicos para a obtenção de materiais vítreos, obtidos a partir da fusão das matérias-primas, com porosidades minimizadas e com elevada fração volumétrica de cristais em aplicações onde o principal requisito é a resistência mecânica. Apesar disso, existem poucos estudos realizados a respeito da cristalização superficial, provavelmente devido às

dificuldades inerentes de controle e caracterização da superfície dos vidros (KARLSSON e JONSON, 2010).

O estudo da cinética de cristalização e sua influência no comportamento mecânico de vidros dos sistemas $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (LZS) e $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA), permitirá a obtenção de informações inéditas e importantes. Estes dados permitirão a definição de ciclos de tratamentos térmicos adequados para a obtenção de vidros, convertidos em vitrocerâmicos pelo tratamento térmico, em aplicações onde a resistência mecânica é um requisito crítico. De um ponto de vista tecnológico, o entendimento e a possibilidade de controle da cinética de nucleação e de crescimento a partir da superfície de camadas cristalinas em vidros pode resultar em uma série de vidros monolíticos (obtidos pela tecnologia do vidro) ou sinterizadas (obtidos a partir dos pós, onde ocorrem etapas concorrentes de sinterização e cristalização) (VARSHNEYA, 2010).

Pesquisas prévias realizadas pelo grupo de pesquisa estão direcionados a obtenção e caracterização de vidros/vitrocerâmicos obtidos mediante obtenção de pós precursores. Porém, neste trabalho, os vidros/vitrocerâmicos foram conseguidos de maneira monolítica, ou seja, a partir da fusão e moldagem do líquido obtido. Neste contexto, este trabalho busca conhecer e ter domínio sobre os fatores envolvidos na fabricação de vidros. Suas propriedades mecânicas serão melhoradas mediante formação de uma camada cristalina, cristalização, possibilitando a obtenção de peças com elevado desempenho.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é o estudo da cinética de cristalização e a influência da camada cristalina formada no comportamento mecânico em composições de vidros dos sistemas LZS e LZSA.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir composições de vidros dos sistemas LZS e LZSA e determinar suas características físicas e químicas, bem como a energia envolvida no processo de cristalização;
- Realizar tratamentos térmicos nas amostras de vidros dos sistemas LZS e LZSA, para se obter diferentes espessuras de

camadas cristalinas e estabelecer a taxa de crescimento das camadas cristalinas;

- Determinar o módulo de elasticidade, resistência mecânica à flexão e microdureza *Vickers* de amostras dos vidros produzidos para verificar a influência das diferentes espessuras de camadas cristalinas formadas.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos, além da lista de referências utilizadas neste trabalho e três anexos. No primeiro capítulo, faz-se uma breve introdução sobre o tema do trabalho, justificando-se o seu desenvolvimento. São apresentados, também, os objetivos geral e específicos.

No segundo capítulo, são apresentados alguns conceitos sobre vidros, tratamentos aplicados sobre eles para aumento da resistência mecânica. Este capítulo inclui, ainda, um breve histórico e características dos sistemas LZS e LZSA.

O terceiro capítulo descreve quais as matérias-primas utilizadas como fonte dos óxidos e as metodologias utilizadas no processamento e caracterização dos vidros estudados. Nesse capítulo, também, são expostas as etapas de obtenção e caracterização dos corpos de prova utilizados para a caracterização da cinética de crescimento de camada cristalina e para os ensaios mecânicos.

No quarto capítulo, são exibidos os resultados de caracterizações dos vidros, o estudo da cinética de cristalização e do comportamento mecânico e a discussão dos mesmos.

O quinto capítulo apresenta as conclusões relacionadas aos resultados obtidos, bem como sugestões para trabalhos futuros.

Finalmente, são listadas as referências utilizadas, seguido de três anexos: o primeiro com os trabalhos submetidos à publicação em periódicos e apresentados em congressos; o segundo contendo os valores das espessuras das camadas cristalinas obtidas na etapa do cálculo da taxa de crescimento cristalino e o terceiro com uma tabela reunindo algumas propriedades dos vidros estudados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VIDROS

Vidros, ou materiais vítreos, podem ser definidos como “um material não cristalino que apresenta temperatura de transição vítrea (T_g)” (VARSHNEYA, 1993, p. 14).

Os vidros possuem características como transparência, baixa condutividade térmica e elétrica, elevada resistência ao ataque químico, elevada dureza e impermeabilidade, o que os tornam úteis para diversas aplicações de engenharia. Podem apresentar características muito específicas, dependentes, de maneira geral, das composições químicas (NAVARRO, 1991).

A maneira mais usual de se obter os vidros é por mistura e fusão, de óxidos inorgânicos, a altas temperaturas seguido de um resfriamento rápido (NAVARRO, 1991). Porém, novos processos de fabricação, como deposição química de vapor, pirólise de um precursor, irradiação de nêutrons, processo sol-gel, foram desenvolvidos e permitem a obtenção de vidros de origem orgânica e metálica. (SHELBY, 2005).

2.1.1 Aumento de resistência mecânica em vidros

O valor teórico da resistência mecânica dos vidros, levando-se em consideração apenas a magnitude das ligações químicas, é de 7000 MPa (DONALD, 1989). Na prática, o valor da resistência mecânica apresentada pelos vidros é bastante inferior, devido à presença em maior ou menor grau de defeitos superficiais. Fatores como a composição química e o ambiente de trabalho também influenciam diretamente nas propriedades mecânicas (STRAND, 1986; VARSHNEYA, 1993). Algumas técnicas que promovem a eliminação das falhas superficiais, como o polimento a quente, resultam em aumento temporário da resistência mecânica. Isto ocorre pois, uma vez colocado em uso, novos defeitos superficiais são gerados, diminuindo novamente a resistência mecânica do material (NAVARRO, 1991).

Todavia, a maneira mais eficiente de se obter um aumento considerável da resistência mecânica de vidros é a indução de tensões de compressão na superfície dos componentes de vidro. Neste caso, a profundidade da camada compressiva deve ser maior que as falhas superficiais presentes, isto é, maior ou igual a 50 μm (DONALD, 1989). Varshneya (1993) sugere que a profundidade ou espessura desta camada compressiva pode ser de, aproximadamente, 30 μm de tal forma a

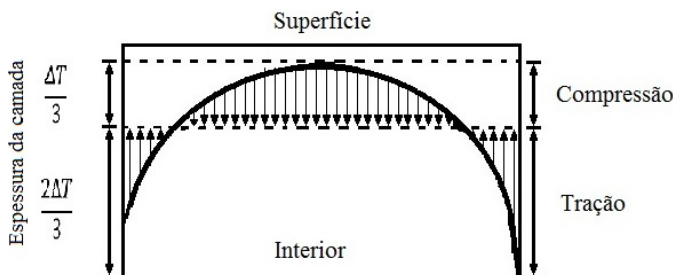
promover uma efetiva proteção contra a fratura decorrente da presença de defeitos superficiais. Atualmente, os principais processos conhecidos e industrialmente disponíveis para aumento da resistência mecânica de vidros por meio da indução de tensões compressivas na superfície incluem a têmpera térmica, a têmpera química ou troca iônica, a esmaltação e a cristalização superficial nos vidros sujeitos a este fenômeno (VARSHNEYA, 1993).

2.1.1.1 Têmpera térmica

A maior parte dos vidros com elevado desempenho mecânico que se produz industrialmente é obtida através do processo de têmpera térmica e, devido ao pré-esforço promovido, suportam maiores cargas e impactos que os vidros não temperados termicamente (NAVARRO, 1991; ASKLAND, 1998).

Neste processo os componentes de vidro, já na forma final, são aquecidos a uma temperatura superior a T_g mas inferior ao amolecimento e são submetidas a um resfriamento com uma taxa elevada (STRAND, 1986). Este resfriamento pode ser feito em diversos meios como sais fundidos, óleo, silicone, água e, mais usualmente, ar frio. Cada qual conferirá uma característica diferente ao material devido as diferentes taxas de retirada de calor (SHELBY, 2005). A Figura 1 mostra um perfil de distribuições de tensões ao longo da seção transversal de uma placa de vidro após processo de têmpera térmica.

Figura 1 – Distribuição de tensões originadas pelo processo de têmpera térmica.



FONTE: Navarro, 1991.

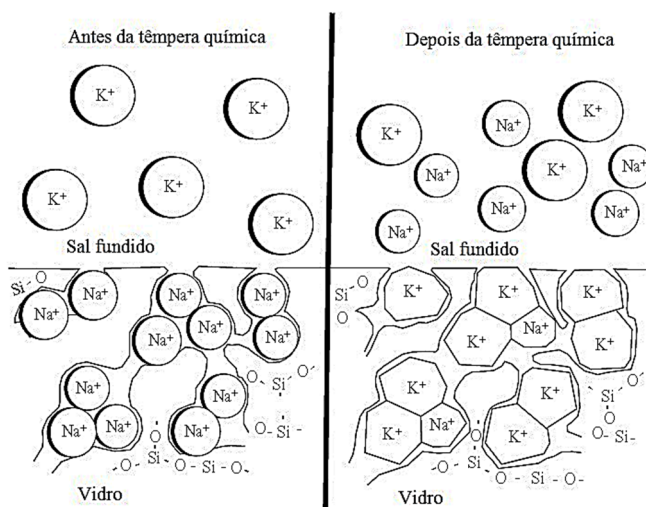
Durante o resfriamento rápido, que ocorre do exterior para o interior da peça, as camadas externas do vidro adquirem rigidez antes. Como a condutividade térmica dos vidros é baixa, o interior esfria mais

lentamente e ainda apresenta um comportamento visco-plástico. A medida em que ocorre o resfriamento são geradas forças compressivas na superfície, direcionadas perpendicularmente a ela, enquanto seu interior com uma força residual trativa, cujas intensidades variam de acordo com o gradiente térmico estabelecido (VARSHNEYA, 1993; SHELBY, 2005). Em particular, a têmpera térmica significa o aumento da resistência mecânica gerado pelo acúmulo de tensões compressivas geradas pelo rápido resfriamento (VARSHNEYA, 1993). A magnitude das tensões geradas será tanto maior quanto maior for o gradiente térmico a que o vidro é submetido, mas também é dependente de seu coeficiente de dilatação térmica e condutividade térmica (NAVARRO, 1991).

2.1.1.2 Têmpera química

Assim como no processo de têmpera térmica, a têmpera química, também chamada de troca iônica, consiste em formar na superfície dos elementos de vidro uma camada compressiva. O processo ocorre através da imersão do componente de vidro em um banho de um sal com elemento alcalino em fusão tipicamente por várias horas (SEWARD III e VARSHNEYA, 2001). Porém, neste processo ocorre a modificação superficial da composição química, como esquematizado na Figura 2.

Figura 2 – Movimentação iônica durante o processo de têmpera química.

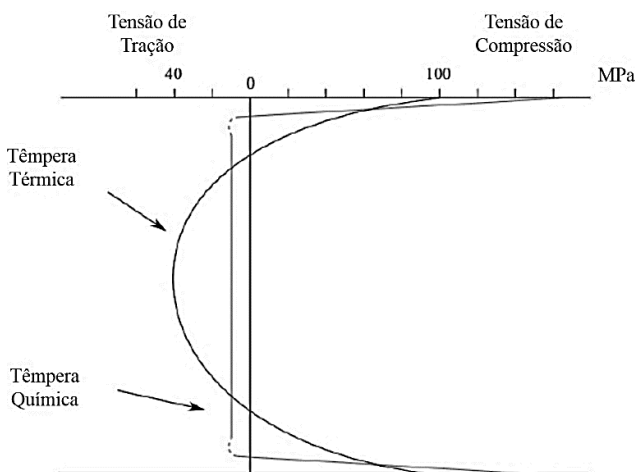


FONTE: Seward III e Varshneya, 2001.

Os íons alcalinos do vidro são continuamente substituídos pelos íons do banho de sal devido a diferença de concentração existente. Como os íons presentes no banho apresentam um raio atômico maior, sua acomodação na matriz vítrea gera um estufamento iônico (ion stuffing), gerando tensões residuais (YOSHIMURA *et al.*, 2009). A espessura da camada compressiva formada dependerá do tempo de permanência do componente dentro do banho (quanto maior tempo tanto maior será a troca iônica), sendo que maiores espessuras são requeridas para aplicações que exijam maiores resistências mecânicas (VARSHNEYA, 2010).

A Figura 3 mostra o diagrama (perfil de distribuição de tensões característico) comparativo entre as tensões residuais no vidro após os processos de têmpera térmica e têmpera química.

Figura 3 – Diagrama comparativo entre as tensões residuais na têmpera térmica e química.



FONTE: Karlsson *et al.*, 2010.

A tensão de tração gerada no interior do material pelo processo de têmpera química, apresenta-se praticamente constante ao longo de todo o material, diferentemente da têmpera térmica apresenta um valor máximo por conta da dependência do gradiente de temperatura aplicado (VARSHNEYA, 2010; KARLSSON *et al.*, 2010). Em algumas aplicações especiais são aplicadas ambas as técnicas para promover o aumento de resistência no vidro (KARLSSON *et al.*, 2010).

2.1.1.3 Esmaltação

A ideia básica deste procedimento está fundamentada no mesmo princípio aplicado aos vidrados cerâmicos e nos esmaltes sobre o metal (NAVARRO, 1991). É aplicada sobre a superfície do componente de vidro uma camada de outro vidro com um menor coeficiente de expansão térmica, de modo que a superfície da peça sofra forças compressivas. Porém esta técnica pode ser desvantajosa uma vez que requer dois ou mais tratamentos térmicos e pode causar deformação nas peças produzidas (VARSHNEYA, 1993).

2.1.1.4 Cristalização superficial

A maioria das composições de vidros estão sujeitas a uma cristalização superficial controlada. Isto ocorre devido a um estado de desequilíbrio termodinâmico. Quando um vidro é aquecido numa temperatura acima da T_g por um determinado tempo, é atingido um certo nível de mobilidade atômica, causando uma difusão e/ou reorientação, características do processo de cristalização. Consequentemente, o vidro tende a atingir um estado de redução de energia interna após cristalizado (NAVARRO, 1991).

O aumento da resistência, pela formação de uma camada de tensões compressivas superficiais, é decorrente, majoritariamente, de dois efeitos. Primeiramente as fases cristalinas formadas, geralmente, possuem um menor coeficiente de expansão térmica (NAVARRO, 1991). Esta diferença gera, durante o processo de resfriamento do vidro, um pré-esforço nas camadas superficiais do vidro (MCMILLAN, 1982). Secundariamente, e talvez de maior importância, a formação de uma microestrutura na superfície do vidro, ajuda a limitar a ação dos defeitos superficiais que atuam como iniciadores de falhas (MCMILLAN, 1982; VARSHNEYA, 1993). Com a cristalização superficial dos vidros, visando o aumento de resistência mecânica, pode-se conseguir resultados análogos ou superiores aos métodos apresentados anteriormente (NAVARRO, 1991).

2.2 VIDROS DO SISTEMA LZS

Os vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (LZS) podem ser obtidos a partir da fusão das matérias-primas com posterior formação de corpos monolíticos ou a partir do pó para aplicação em outros processos de conformação, com aplicação de um ou mais ciclos térmicos.

Oliveira (1997) investigou amplamente esse sistema ternário, variando o teor de ZrO_2 entre 0 e 13,04% molar para vidros de relação molar $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ de 70/30 a 78/22. Neste estudo foram realizadas adições sucessivas de ZrO_2 a um vidro do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ verificando-se que o limite máximo de solubilidade permitido desse óxido nesse sistema, sem que ocorra a formação de silicato de zircônio cristalino no precursor vitrocerâmico, é de aproximadamente 11%. Observou-se ainda que o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ resulta em um aumento da viscosidade do sistema induzindo à cristalização de silicatos de zircônio e de lítio em uma temperatura bem definida (cerca de 900 °C para composições contendo aproximadamente 11% em mol de ZrO_2).

Pesquisadores (OLIVEIRA *et al.*, 2000) investigaram a cinética de cristalização do vidro de composição mássica $22,6\text{Li}_2\text{O} \cdot 11,4 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 66,0\text{SiO}_2$. Essa composição apresentou uma temperatura de transição vítrea em torno de 600 °C e um pico de cristalização em torno de 860 °C. A esse pico de cristalização está associada a formação das fases silicato de zircônio e dissilicato de lítio, que são responsáveis pelas boas propriedades desse material. A cristalização dessas fases no sistema investigado, ocorre sem adição de qualquer agente nucleante. Com base nos resultados, concluiu-se que o vidro investigado tem grande potencial para aplicação em superfícies sujeitas a intenso desgaste por abrasão, como é o caso dos pavimentos cerâmicos, já que sua dureza e resistência ao desgaste são superiores a do quartzo.

Foram estudadas no sistema LZS adições entre 1,5 e 3% de óxido de fósforo, P_2O_5 , como agente dopante, e, também, aspectos relacionados à sinterização do material. A incorporação do dopante fez com que a temperatura na qual ocorre o processo de cristalização fosse diminuída a medida em que aumentou-se o percentual de agente nucleante. Percebeu-se também que a sinterização do material iniciou em 650 °C e finalizou numa temperatura aproximadamente 100 °C acima da inicial (OLIVEIRA e MANFREDINI, 2001).

Em outra pesquisa, os autores utilizaram o método de Chung para quantificar as fases cristalinas e amorfas de vidros convertidos em vitrocerâmicos do sistema LZS. Variando-se a temperatura de tratamento entre 800 e 980 °C por 10 min, cristalizou-se o material formando as fases cristalinas dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e silicato de zircônio (ZrSiO_4), com proporções crescentes decorrentes do aumento da temperatura no tratamento (OLIVEIRA e MANFREDINI, 2009).

Teixeira (2012) efetuou o processamento do LZS, convertendo o vidro precursor em material vitrocerâmico. A partir dos resultados de

testes de usinagem, este se mostrou adequado para ser utilizado como ferramenta de corte com geometria definida na usinagem de bronze. Os resultados desta pesquisa evidenciaram que este sistema possui potencialidade para aplicações que exigem elevada resistência mecânica e dureza.

2.3 VIDROS DO SISTEMA LZSA

O desenvolvimento do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LZSA) aconteceu ao perceber-se que adicionando partículas de alumina, que agem como reforço, ao sistema LZS é possível se reduzir o coeficiente de expansão linear do vidro cristalizado para valores entre 4 e $6 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Isto é possível pois a alumina adicionada substitui parcialmente a zircônia na formação das fases cristalinas, possibilitando a formação de espodumênio- β . Este sistema apresenta ainda uma boa resistência mecânica, química, ao risco e grande resistência ao choque térmico (MONTEDO, 2005).

Um vidro do sistema LZSA que, através de tratamento térmico, foi convertido em vitrocerâmico, foi obtido através de moldagem por injeção. Para isto, as características reológicas de uma mistura do pó do precursor vitrocerâmico (vidro) e ligantes orgânicos foram avaliadas, de modo que foram obtidas amostras com densidade relativa de 97 %, demonstrando que injeção de pós deste sistema é possível (GIASSI *et al.*, 2005). No mesmo sentido, foram estudadas as propriedades reológicas da mistura do pó de vidro de LZSA com 7 % de ligante inorgânico (bentonita), para obter-se amostras desse vidro extrudado e submetido a moldagem por rolos (*roll pressing*). Então, realizaram-se queimas em diferentes temperaturas e concluiu-se que o material apresenta uma pequena faixa de temperatura de sinterização, entre 850 e 950 $^\circ\text{C}$ e que há uma orientação dos cristais formados devido ao processo de moldagem por rolos. (REITZ *et al.*, 2006).

Foram estudadas a sinterização e a cristalização de vidros do sistema LZSA convertido em vitrocerâmicos, para obterem-se materiais com baixo coeficiente de expansão térmica. Avaliou-se a faixa de temperatura entre 570 e 900 $^\circ\text{C}$, onde, para a formulação com maior teor de alumina e queimada a 850 $^\circ\text{C}$. Neste teor, foi obtido o menor valor de coeficiente de expansão térmica que foi de $4,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (MONTEDO *et al.*, 2008).

Compósitos, tendo como fase matriz o vidro de LZSA e fibras de alumina como material de reforço, foram investigados (GOUSHEGIR *et al.*, 2012) e partículas de silicato de zircônio, usando um ligante

inorgânico (BERTAN *et al.*, 2013). Para estes materiais foi verificada uma grande força de adesão entre a matriz e os reforços empregados, por tratar-se de materiais cerâmicos compatíveis. O valor de resistência mecânica à flexão apresentou aumento como resultado da interação das fibras/partículas empregadas como reforços.

Materiais porosos baseados no vidro de LZSA foram desenvolvidos a partir da réplica polimérica (SOUZA *et al.*, 2008) e também por gelcasting (POZZOBOM *et al.*, 2014). As propriedades morfológicas, físicas e mecânicas indicam que, em ambas as pesquisas, é possível obter-se materiais vitrocerâmicos, através de tratamento térmico dos vidros, com elevadas porosidades e cristalinidades em temperaturas de queima inferiores a 950 °C. Tais espumas podem ser impregnadas com elementos como níquel e cobalto, possibilitando o uso como suporte catalítico na conversão do etanol em hidrogênio (POZZOBOM *et al.*, 2015).

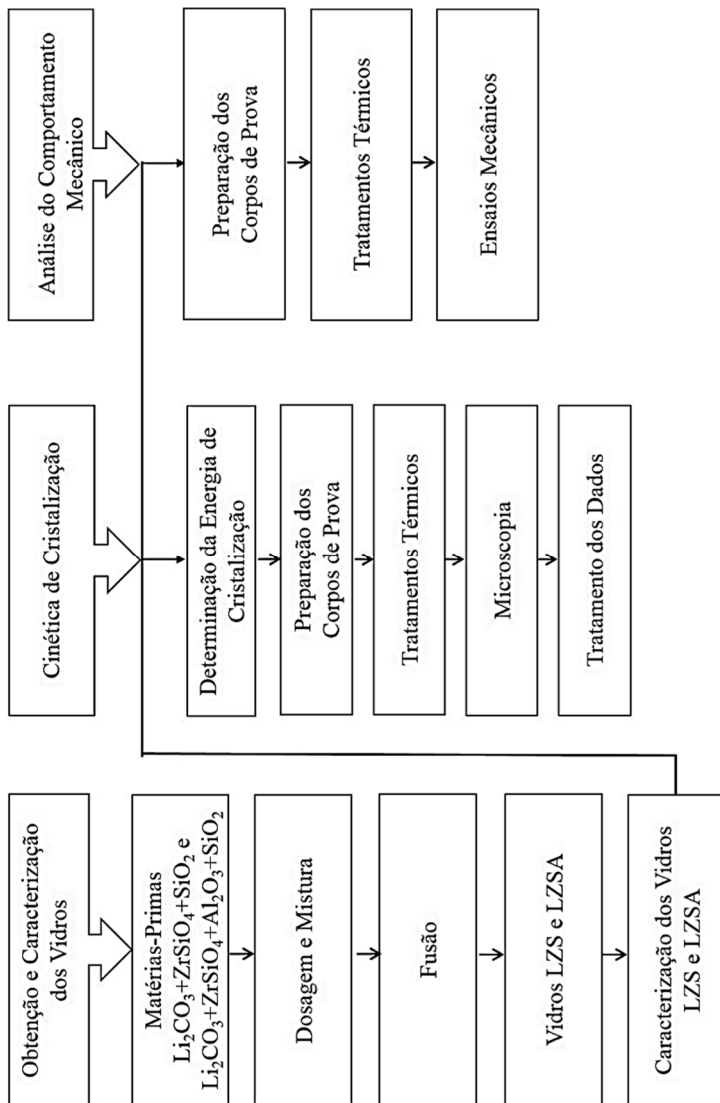
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram utilizados alguns laboratórios disponibilizados na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) conforme denominações a seguir:

- a) VITROCER – Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (UFSC)
- b) LABMAT – Laboratório Interdisciplinar de Materiais (UFSC)
- c) CERMAT – Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (UFSC)
- d) LCM – Laboratório de Caracterização Microestrutural (UFSC)
- e) LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (UFSC)
- f) CERTEC – Grupo de Pesquisa em Cerâmica Técnica (UNESC)
- g) IDT – Instituto de Engenharia e Tecnologia (UNESC)
- h) Laboratório de Pós-Graduação em Odontologia (UFSC)

A Figura 4 apresenta um fluxograma com as principais etapas envolvidas no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Figura 4 – Fluxograma com as matérias primas e descrição das principais etapas de processamento realizadas nesta pesquisa.



3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

3.1.1 Mistura e fusão dos pós

Para a obtenção dos vidros, foram utilizadas matérias-primas, como fonte dos óxidos, carbonato de lítio (Li_2CO_3 , CRQ), silicato de zircônio (ZrSiO_4 , Colorminas), óxido de alumínio (Al_2O_3 , Vetec) e quartzo (SiO_2 , Colorminas) com elevada pureza ($> 99\%$). As matérias-primas foram pesadas considerando-se a dissociação térmica do CO_2 , no carbonato de lítio, e a introdução do SiO_2 proveniente do silicato de zircônio, de modo a obter a composição mássica final de $9,56\text{Li}_2\text{O} \cdot 22,36\text{ZrO}_2 \cdot 68,08\text{SiO}_2$ para o vidro LZS e $11,70\text{Li}_2\text{O} \cdot 12,60\text{ZrO}_2 \cdot 7,10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 68,60\text{SiO}_2$ para o vidro LZSA. Estas composições citadas, foram desenvolvidas e estudadas conforme relatam pesquisas prévias (OLIVEIRA, 1997; MONTEDO, 2005).

As matérias-primas foram secas em estufa (SPLABOR, SP100) a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 120 min e homogeneizadas em moinho horizontal (SERVITECH, CT-248) por 30 min. Posteriormente a mistura dos pós foi introduzida em cadinho de platina (100 mL) e fundida em forno elétrico (JUNG, LF0917), a $1550\text{ }^\circ\text{C}$ por 120 min. O vidro fundido foi vertido em molde de aço (pré-aquecido a $400\text{ }^\circ\text{C}$) de formato retangular para a obtenção de barras que, posteriormente, originariam os corpos de prova necessários para o estudo da cinética de crescimento de camada cristalina e o estudo do comportamento mecânico do material.

Todas as placas de vidro obtidas foram submetidas a tratamento térmico para alívio de tensões em forno mufla (EDG, 3000) a temperaturas de $640\text{ }^\circ\text{C}$ e $560\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min para o LZS e LZSA, respectivamente. Estas temperaturas são as mesmas encontradas para a T_g , nas pesquisas de Teixeira (2012) e Cesconeto (2013) que pesquisaram características de composições dos sistemas LZS e LZSA, respectivamente.

3.1.2 Caracterização dos vidros

3.1.2.1 Análise química

Uma amostra do vidro fundido foi moída manualmente, em pistilo e gral de ágata, até o tamanho encontrar-se abaixo de 3 mm. Em seguida, o material resultante foi colocado em moinho de alta energia (RETSCH, PM-100) utilizando-se jarro de ágata, com volume de 50 mL e esferas também de ágata, com diâmetro de 10 mm. Foi utilizada uma rotação de

450 rpm e tempo de 10 min na moagem. O pó obtido, passante em peneira equivalente a 45 μm , foi destinado à análise química, realizada por meio da técnica de fluorescência de raios X (FRX), (PHILIPS, PW 2400) com tubo de 3 kW e alvo de ródio. A fração de lítio foi determinada por absorção atômica (UNICAN, 969).

3.1.2.2 Expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica linear dos vidros foi obtido por dilatometria de contato (NETZSCH, DIL402C) utilizando atmosfera oxidante (ar) e uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura entre 25 e 1000 $^{\circ}\text{C}$.

3.1.2.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Uma amostra de cada composição dos vidros obtidos na forma de pó, com tamanho de partícula inferior a 45 μm , foi destinado a realização do ensaio de DSC (TA Instruments, SDTQ-600). O ensaio foi realizado em atmosfera oxidante (ar) em uma taxa de aquecimentos de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, utilizando, aproximadamente, 10 mg de amostra para cada ensaio, em cadinho de platina e adotando como referência um cadinho de platina vazio, em um intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 1200 $^{\circ}\text{C}$.

3.2 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

3.2.1 Estudo da energia de cristalização

Para o estudo da energia envolvida na cristalização superficial, amostras, na forma de pó com tamanho de partícula inferior a 45 μm , foram submetidas a análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC). Estas foram realizadas a diferentes taxas de aquecimento (10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) em atmosfera oxidante (ar) na faixa de temperatura de 25 a 900 $^{\circ}\text{C}$. A variação da taxa de aquecimento durante o ensaio possibilita a determinação da energia de cristalização do material pois promove um deslocamento na temperatura do pico relativo ao evento de cristalização, caracterizando um método não isotérmico. Então, é possível a determinação do primeiro termo da Equação (1), proposta por Kissinger (1956) e modificada por Matusita e colaboradores (MATUSITA *et al.*, 1975; MATUSITA e SAKKA, 1979):

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_p^2}\right) = -\left(\frac{mE_c}{RT_p}\right) + \text{Const.} \quad (1)$$

Onde:

α = Taxa de aquecimento aplicado (K/s);

E_c = Energia de cristalização (kJ/mol);

T_p = Temperatura máxima no pico de cristalização (K);

R = Constante dos gases (J/K mol).

Os parâmetros n e m indicam qual o tipo de cristalização predominante no material, superficial ou volumétrica. Os valores desses parâmetros variam de 1 a 4, sendo que valores próximos a 1 correspondem a cristalização superficial e 2 ao 4 correspondem a cristalização volumétrica (CALLISTER, 2012; DONALD, 1995). Conforme reporta literatura (DONALD e METCALFE, 2004), é possível a fixação dos valores n e m como sendo 1, pois o mecanismo predominante na cristalização dos vidros estudados é superficial (OLIVEIRA *et al.*, 2000; MONTEDO *et al.*, 2008). Assim, é possível calcular o primeiro termo da equação. Traçando-se um gráfico do inverso do primeiro termo, $\ln(T_p^2/\alpha)$, pelo inverso da temperatura, $(1/T)$, obtém-se uma reta com inclinação (E_c/R) e, a partir desta, é calculada a energia de ativação para a cristalização, E_c .

Para efeitos comprobatórios, foi calculado o valor do parâmetro n . Para tanto, foi utilizado o valor de E_c , obtido com a Equação (1), fazendo uso do método desenvolvido por Augis e Bennett (1978), o cálculo do parâmetro n é descrito na Equação (2):

$$n = \frac{2,5RT_p^2}{E_c\Delta w} \quad (2)$$

Onde Δw é a área correspondente aquela calculada levando em consideração toda a largura do pico de cristalização, obtido no DSC, e da metade de sua altura máxima.

3.2.2 Preparação de corpos de prova para estudo da taxa de cristalização superficial

As barras de vidro com dimensões de 100 mm x 20 mm x 20 mm (comprimento x largura x espessura), foram seccionadas em corpos de prova de dimensões 20 mm x 20 mm x 10 mm mediante corte com o auxílio de uma cortadeira ceramográfica com disco adiamantado (STRUERS, Minitom) para ambos os vidros. Os corpos de prova foram lixados (TECLAGO, PVV200) com o objetivo de regularizar e retirar

todas as imperfeições superficiais antes da realização de qualquer tratamento térmico.

3.2.3 Tratamentos térmicos

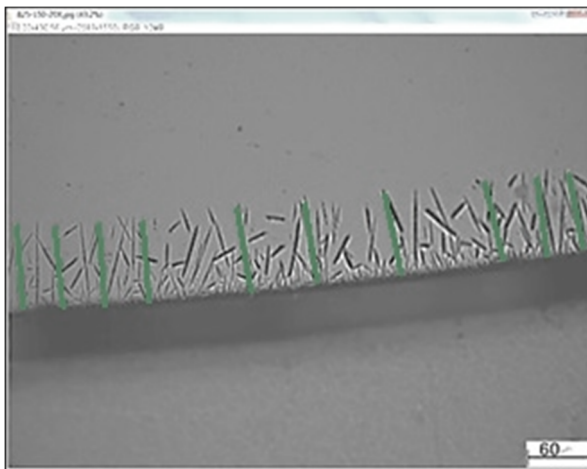
Observando-se as faixas de temperaturas onde ocorrem os eventos de cristalização do material nas análises térmicas diferenciais, foi determinada a faixa de temperatura a ser utilizada nos tratamentos térmicos de cristalização. Estes foram realizados em forno mufla (EDG, 3000) em diferentes temperaturas (entre 850 e 950 °C, para o vidro do sistema LZS, e entre 825 e 925 °C, para o vidro do sistema LZSA). Os tempos de patamares nos tratamentos variaram entre 30 e 150 min para ambas as formulações. Foram realizadas cinco variações de temperatura e cinco variações de tempo de patamar em cada temperatura, totalizando 25 condições de tratamento térmico para cada formulação de vidro.

3.2.4 Análise da camada cristalina formada

Após o tratamento térmico, as amostras foram seccionadas em cortadeira ceramográfica (STRUERS, Minitom) transversalmente, embutidas em resina de cura a frio, lixadas, polidas e atacadas quimicamente (HF 2 %). Deste modo, as camadas cristalinas formadas a partir da superfície e a morfologia dos cristais, se apresentaram mais evidentes em microscópios ótico (LEICA, DM400M LED) e eletrônico de varredura (JEOL, JSM-6390LV).

Os valores correspondentes as espessuras das camadas foram obtidos através do *software* ImageJ®, com a utilização de 3 imagens para cada amostra, 10 medidas em cada imagem, totalizando 30 medições em cada condição de queima, sendo apresentados os valores de média e desvio padrão. A Figura 5 exemplifica a metodologia utilizada para mensurar as camadas cristalinas superficiais.

Figura 5 – Micrografia (MO) mostrando a metodologia utilizada para medir as camadas cristalinas formadas utilizando o software ImageJ®.



Com os resultados, foi obtido um gráfico relacionando espessura da camada formada no tratamento térmico com seu respectivo tempo. Para cada temperatura, então, originaram-se cinco pontos de onde foi obtida uma reta. O método dos mínimos quadrados foi utilizado para encontrar as taxas de crescimento (coeficiente angular da reta de tendência) das camadas cristalinas.

3.2.5 Identificação das fases cristalinas formadas

Para a identificação das fases formadas em decorrência dos tratamentos térmicos aplicados, foi utilizado um difratômetro de raios X (SHIMADZU, XRD-6000) acoplado a um tubo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,542 \text{ \AA}$). As condições de ensaio foram: voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA, passo de 0,02 e intervalo de medida em 2θ , de 20 a 50°. Para a identificação das fases cristalinas foi utilizado o banco de dados JCPDS.

3.2.6 Estudo da taxa de cristalização e fases formadas nas amostras ensaiadas mecanicamente

Após a fratura dos corpos de prova no ensaio de resistência mecânica à flexão, descrito posteriormente, uma amostra de cada condição de tratamento térmico para a formação das camadas cristalinas

superficiais, foi seccionada (STRUERS, Minitom). De maneira similar ao apresentado na seção 3.2.4, a morfologia foi avaliada em microscópio ótico (LEICA, DM400M LED) e eletrônico de varredura (JEOL, JSM-6390LV) e a espessura das camadas cristalinas formadas. Esta, a exemplo da sessão anterior, foi medida com o auxílio do *software* ImageJ®. A taxa de crescimento das camadas cristalinas nas amostras ensaiadas mecanicamente foi determinada calculando o coeficiente angular, utilizando o método dos mínimos quadrados, no gráfico que relaciona espessura da camada cristalina com tempo de tratamento térmico, para ambas as composições. Parte das amostras, de ambos os sistemas, foram preparadas para se investigar as fases cristalinas formadas por meio de difração de raios X, seguindo o mesmo critério apresentado no item 3.2.5.

3.3 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO

3.3.1 Preparação dos corpos de prova

Foram preparados corpos de prova com dimensões de 40 mm x 10 mm x 5 mm a partir do corte abrasivo com água (FLOW, Mach 2 Waterjet), das barras com dimensões nominais de 200 mm x 60 mm x 5 mm. Após os cortes e previamente aos tratamentos térmicos, os corpos de prova passaram pelo processo de lixamento, na sequência de lixas #80 até #400, de modo a melhorar o acabamento superficial dos mesmos.

3.3.2 Tratamentos térmicos

Os corpos de prova foram tratados em forno mufla (EDG, 3000) na temperatura de 775 °C no vidro do sistema LZS em tempos de patamar de 540, 600, 660, 720 e 780 min. Para o sistema LZSA o tratamento ocorreu na temperatura de 700 °C com tempos de patamar de 480, 540, 600, 660 e 720 min. Para cada condição, foram tratados 10 corpos de prova. As temperaturas foram selecionadas de acordo com os resultados obtidos nas análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e expansão térmica. Para ambos os vidros as temperaturas escolhidas possibilitam a formação das camadas cristalinas superficiais, mesmo que em velocidades baixas. As temperaturas máximas de tratamentos térmicos, neste caso, foram escolhidas com base em critério de não deformação e adesão dos corpos de prova na base do forno.

3.3.3 Ensaios mecânicos

Após os tratamentos térmicos para crescimento da camada cristalina superficial, os corpos de prova com dimensões nominais de 40 mm x 10 mm x 5 mm e camadas cristalizadas superficialmente, foram submetidos a ensaios para a avaliação das propriedades mecânicas. Os mesmos foram submetidos, sequencialmente, aos ensaios de módulo de elasticidade, resistência à flexão e microdureza *Vickers*.

3.3.3.1 Módulo de elasticidade

O ensaio de módulo de elasticidade foi baseado na técnica de excitação por impulso conforme descrito na norma ASTM E1876-9 (2009). O equipamento utilizado foi o ATPC Sonelastic que realiza a leitura da frequência sonora emitida pela amostra quando submetida a um impacto mecânico e, através da Equação (3), calcula o módulo de elasticidade do material.

$$E = 0,9465 \left(\frac{gf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{h^3} \right) T \quad (3)$$

Onde:

E = Módulo de Young ou módulo de elasticidade (GPa);

g = Massa da amostra (g);

b = Largura da amostra (mm);

L = Comprimento da amostra (mm);

h = Espessura da amostra (mm);

f_f = Frequência de ressonância da amostra (Hz);

T = Fator de correção, considerando uma espessura finita.

3.3.3.2 Resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão a três pontos foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos (INSTRON, Test Frame 4444), com célula de carga de 2 kN, velocidade de carregamento de 1 mm/min e distância entre apoios de 36 mm. Os testes foram conduzidos conforme NBR 13818 (ABNT, 1997), onde são descritas as técnicas de caracterização aplicadas às placas cerâmicas. A Equação (4) foi utilizada para calcular o módulo de resistência à flexão:

$$\sigma_F = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (4)$$

Onde:

σ_F = Tensão de resistência à flexão (MPa);

F = Força aplicada (N);

l = Distância entre os apoios (mm);

b = Largura da amostra (mm);

h = Espessura da amostra (mm).

3.3.3.3 Microdureza *Vickers*

A microdureza *Vickers* das camadas cristalinas superficiais formadas foi avaliada a partir de amostras das seções transversais obtidas por corte em cortadeira de precisão (STRUERS, Minitom) de uma das partes fraturadas no ensaio de resistência mecânica à flexão. As amostras seccionadas foram, em uma etapa posterior, lixadas, polidas com pasta de alumina (1 μ m), lavadas com acetona em banho de ultrassom e secas. Um microdurômetro (SHIMADZU, HMV 200) com carga de 300 g e tempo de indentação de 15 s foi utilizado. Conforme procedimento normalizado pela ASTM E384-11 (2012), o ensaio utiliza-se de um identador de diamante com geometria piramidal, que gera uma impressão na superfície do material pela ação da carga aplicada. Fazendo-se a medida das diagonais impressas no material e utilizando a Equação (5), foi possível calcular a microdureza *Vickers* das camadas cristalinas:

$$H_V = \frac{1,8544F}{d^2} \quad (5)$$

Em que:

H_V = Dureza *Vickers* (GPa);

F = Força aplicada (N);

d = Média dos comprimentos das diagonais da impressão (mm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

4.1.1 Análise Química

A Tabela 1 mostra os resultados de análise química do vidros do sistemas LZS e LZSA produzidos neste trabalho.

Tabela 1 – Composição química dos vidros LZS e LZSA.

Óxidos Constituintes	Composição do Vidro LZS (% massa)		Composição do Vidro LZSA (% massa)	
	Teórica	Analizada	Teórica	Analizada
Al ₂ O ₃	---	0,90	7,10	7,44
CaO	---	0,05	---	0,08
Fe ₂ O ₃	---	0,07	---	0,07
Li ₂ O	9,56	7,93	11,70	9,90
Na ₂ O	---	0,10	---	0,12
SiO ₂	68,08	67,83	68,60	68,60
TiO ₂	---	0,05	---	0,10
ZrO ₂	22,36	22,38	12,60	13,63
Outros	---	0,69	---	0,06
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Como pode ser verificado na Tabela 1, houve uma pequena diferença entre os valores da composição química teórica e aquela determinada para os vidros produzidos devido à presença de impurezas. Pode-se observar, também, uma pequena diminuição no percentual referente ao óxido de lítio, provavelmente em decorrência da evaporação do mesmo no momento da fusão das matérias-primas. Ainda assim, estas pequenas variações na composição química não comprometeram os resultados esperados neste trabalho e apresentou-se muito próxima àquelas descritas em outros trabalhos (OLIVEIRA, 1997; CESCONETO, 2013).

4.1.2 Expansão térmica

As Figuras 6 e 7 mostram as curvas de expansão térmica linear dos vidros LZS e LZSA, respectivamente, com destaque para as temperaturas de transição vítrea (T_g) e amolecimento dilatométrico (T_s).

Figura 6 – Curva de expansão térmica linear do vidro LZS.

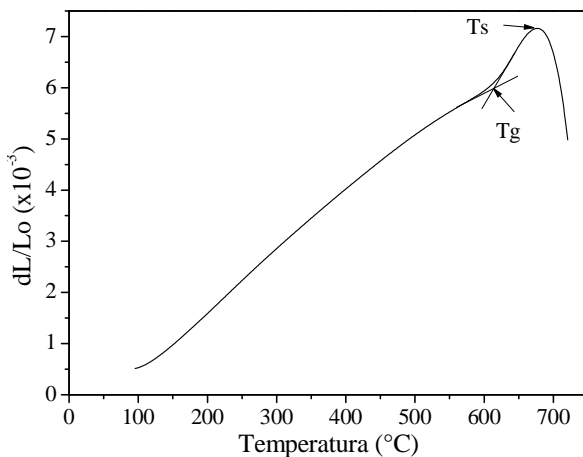
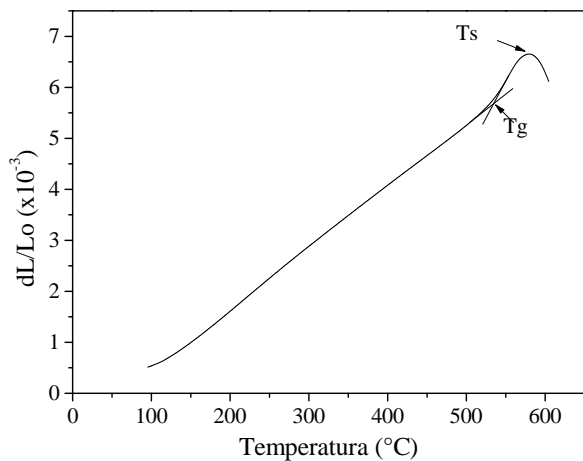


Figura 7 – Curva de expansão térmica linear do vidro LZSA.



É possível calcular o coeficiente de expansão térmica linear (CETL) determinando-se o coeficiente angular da reta ajustada entre os valores de temperatura de 200 e 500 °C. Para o vidro da composição LZS, Figura 6, o valor do CETL encontrado foi de $9,5 \pm 1,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. O valor aproximado calculado pelo método de Appen (NAVARRO, 1991) foi de $7,09 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. O resultado obtido para o CETL do vidro do sistema LZS, apresentou-se ligeiramente inferior ao valor encontrado na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 1998) de $10,70 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Considerando o erro encontrado no ensaio, o valor estimado pela análise pode ser considerado equivalente aos valores de referência. Também se estimou graficamente o valor da temperatura de transição vítrea ($T_g = 615 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e de amolecimento dilatométrico ($T_s = 677 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

A partir da curva obtida para o vidro LZSA, Figura 7, verificou-se o valor da T_g foi de 534 °C, enquanto sua T_s em 580 °C, o valor de CETL obtido experimentalmente foi de $12,1 \pm 0,4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. O valor calculado pela aproximação de Appen (NAVARRO, 1991), que leva em consideração os índices de cada óxido envolvido e seu percentual na composição, foi de $8,26 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Na literatura (CESCONETO, 2013), encontram-se valores para o CETL de vidros do sistema LZSA, com composições similares, na ordem de $8,05 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

O CETL é uma propriedade que relaciona a energia de ligação entre os átomos com a distância média entre eles. Esta energia também está associada a temperatura de fusão do material, uma vez que ambas as propriedades são controladas pela energia de ligação e a magnitude das vibrações térmicas (RICHERSON, 1992).

A diferença apresentada entre os valores experimentais e aqueles calculados, ou encontrados na literatura, pode estar relacionada a erros experimentais. O método de determinação do coeficiente de expansão térmica via dilatometria de contato, envolve muitas variáveis, como a calibração, condições de uso do equipamento e regularidade na preparação da amostra. Qualquer fator que esteja em desacordo, pode ocasionar incertezas nas medidas realizadas (REED, 1995).

4.1.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Nas Figuras 8 e 9 são expostas as curvas de DSC para os vidros LZS e LZSA, respectivamente, em função da temperatura.

Figura 8 – Calorimetria diferencial exploratória (DSC) para o vidro LZS em função da temperatura.

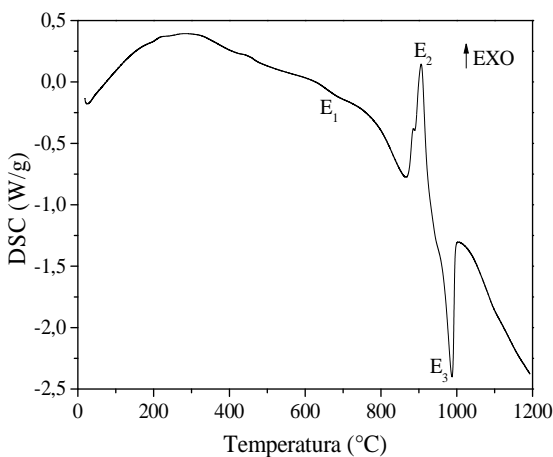
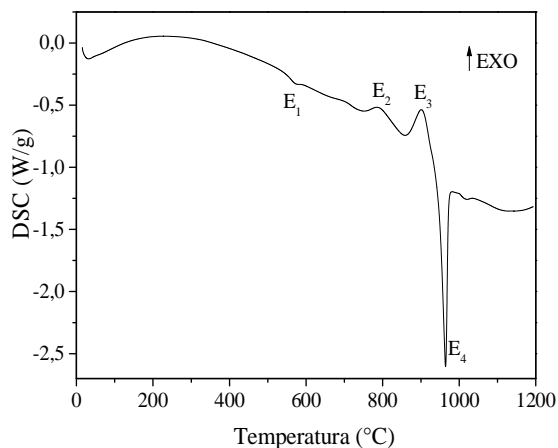


Figura 9 – Calorimetria diferencial exploratória (DSC) para o vidro LZSA em função da temperatura.



Pode-se observar na Figura 8 que, inicialmente, ocorre uma inflexão a aproximadamente 630 °C (E_1) típica da temperatura de transição vítrea do material. Em seguida, com o aumento da temperatura, surge um pico exotérmico (E_2), com início a aproximadamente 770 °C e máximo a 920 °C, referente à cristalização do material. Observa-se ainda,

a 980 °C, um pico endotérmico (E_3) referente à fusão das fases cristalinas formadas.

A partir das informações obtidas por meio do DSC (Figura 8), foi possível estabelecer o intervalo de temperatura de tratamento térmico para o estudo da cinética cristalização superficial do vidro da composição LZS, bem como a temperatura para o crescimento da camada cristalina para a avaliação do comportamento mecânico. No primeiro caso, a faixa de temperatura escolhida foi entre 850 e 950 °C. As temperaturas estão relacionadas ao evento exotérmico E_2 . Para o segundo caso, a temperatura adotada foi de 775 °C. Ela encontra-se no início do mesmo evento E_2 , que caracteriza o começo do processo de cristalização do material.

Pode-se observar na Figura 9 a presença de uma inflexão endotérmica a aproximadamente 590 °C (E_1), que é característica da temperatura de transição vítrea do material. Nos intervalos de temperatura entre, aproximadamente, 700 e 790 °C e 800 e 900 °C podem-se observar picos exotérmicos (E_2 e E_3) de cristalização. Convém destacar que a formação de cristais nessa situação é dada por meio de um processo de cristalização superficial no qual as partículas possuem elevada área de superfície (pó de vidro). Por fim, próximo a 950 °C pode-se visualizar uma inflexão endotérmica (E_4), relacionada à temperatura de fusão do material. Por meio das informações obtidas por meio do DSC (Figura 9), foi estabelecido o intervalo de temperatura de tratamento térmico para a avaliação da cinética de cristalização superficial do vidro, correspondente a E_3 , 825 a 925 °C. A temperatura para o tratamento das amostras para avaliação do comportamento mecânico no início do evento E_2 e foi de 700 °C.

4.2 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

4.2.1 Estudo da energia de cristalização

Nas Figuras 10 e 11 são apresentadas as curvas de DSC para as diferentes taxas de aquecimento nos vidros LZS e LZSA, respectivamente, em função da temperatura.

Figura 10 – Calorimetria diferencial exploratória (DSC) a taxas de (a) 10, (b) 15 e (c) 20 °C/min para o vidro LZS.

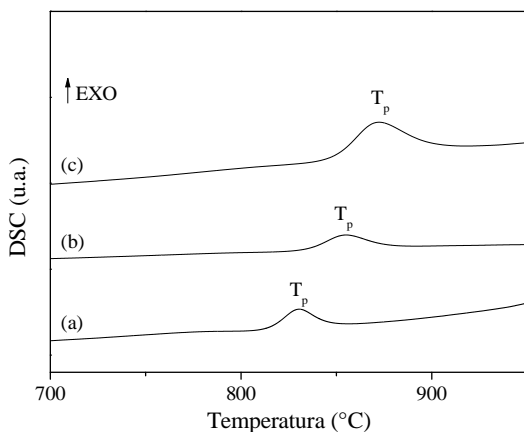
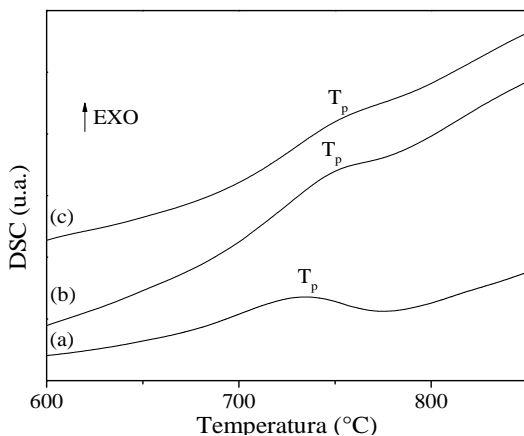


Figura 11 – Calorimetria diferencial exploratória (DSC) a taxas de (a) 10, (b) 15 e (c) 20 °C/min para o vidro LZSA.



Para ambos os vidros, Figuras 10 e 11, podem ser percebidos deslocamentos nos picos referentes à cristalização do material. Isto ocorre devido à inércia térmica do material, ou seja, o tempo de resposta do material frente a diferentes taxas de aquecimento. Os valores da Tabela 2 evidenciam as temperaturas máximas nos picos de cristalização, T_p , para as diferentes taxas de aquecimento aplicadas no ensaio de DSC nos vidros LZS e LZSA, respectivamente.

Tabela 2 – Temperatura de pico de cristalização para cada taxa de aquecimento investigada nos vidros LZS e LZSA.

<i>Taxa de Aquecimento</i> (°C/min)	<i>T_p LZS</i> (°C)	<i>T_p LZSA</i> (°C)
10	828	732
15	852	751
20	872	764

A partir dos resultados expostos na Tabela 2, e utilizando o inverso do primeiro termo da Equação (1), foram construídos os gráficos utilizando este termo, $\ln(T_p^2/\alpha^n)$, pelo inverso da temperatura, $(1/T)$, que são mostrados nas Figuras 12 e 13.

Figura 12 – Função linear do gráfico de $\ln(T_p^2/\alpha)$ pelo inverso da temperatura $(1/T)$, do vidro LZS.

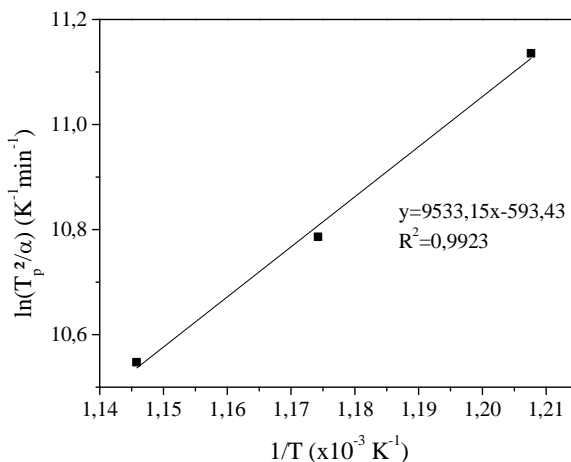
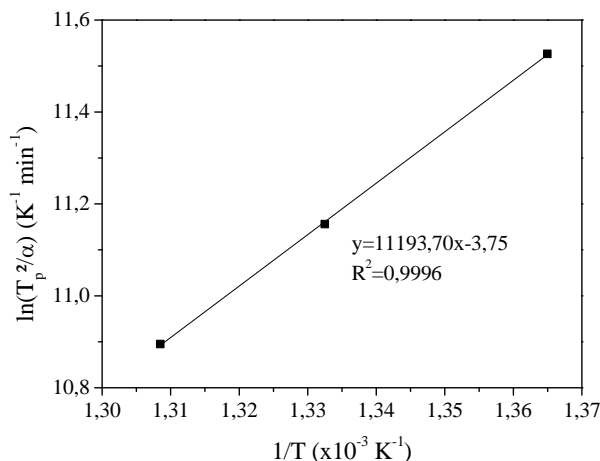


Figura 13 – Função linear do gráfico de $\ln(T_p^2/\alpha)$ pelo inverso da temperatura ($1/T$), do vidro LZSA.



Com a linearização das retas obtidas pelo método de Kissinger, Figuras 12 e 13, foram calculadas as energias envolvidas no processo de cristalização nos vidros LZS e LZSA que são de $117,20 \pm 1,69$ e $209,35 \pm 3,21$ kJ/mol, respectivamente. Esses valores experimentais são razoáveis, uma vez que apresentam um coeficiente de correlação superior a $R^2 > 0,99$. Na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2000) é indicado que a E_c de um vidro do sistema LZS é de 570 kJ/mol enquanto, para o vidro LZSA, o valor encontrado é $E_c = 274$ kJ/mol (MONTEDO *et al.*, 2012).

A partir dos valores obtidos, foi utilizada a Equação (2) para o cálculo do parâmetro n . Os resultados mostraram que os vidros de LZS e LZSA utilizados possuem valores desse parâmetro na ordem de 1,22 para o LZS e 1,10 para o LZSA. Os vidros LZS e LZSA possuem como característica a cristalização superficial, número indicado na literatura como característico deste tipo de cristalização (CALLISTER, 2012; DONALD, 1995). Os resultados sugerem que a cristalização predominantemente apresentada pelos vidros é superficial. Algumas pesquisas apresentaram ordem de grandeza similar deste parâmetro, 1,59 para o vidro LZS (OLIVEIRA *et al.*, 2000) e 1,20 para o vidro LZSA (MONTEDO *et al.*, 2012). Estas diferenças, tanto para E_c quanto para n , podem estar relacionadas às pequenas variações nas composições químicas e variações do tamanho de partícula dos vidros no momento do ensaio, o que também influenciam nos resultados (MONTEDO *et al.*, 2012).

4.2.2 Taxa de cristalização superficial

As Figuras 14 e 15 mostram as medidas das espessuras das camadas cristalizadas nos vidros produzidos em função das temperaturas e dos tempos de tratamentos térmicos utilizados para os vidros LZS e LZSA, respectivamente.

Figura 14 – Variação da espessura de camada cristalizada em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico para o vidro LZS.

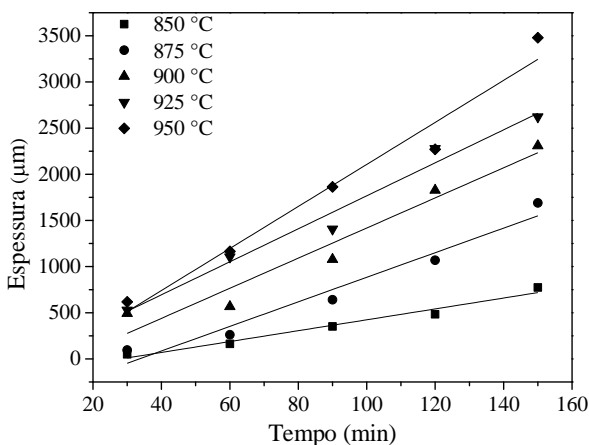
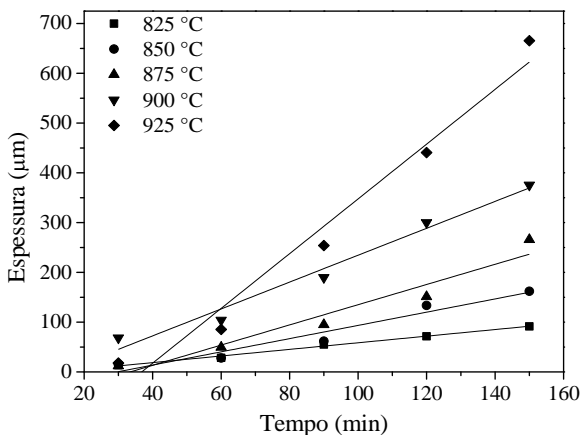


Figura 15 – Variação da espessura de camada cristalizada em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico para o vidro LZSA.



A partir das Figuras 14 e 15, pode-se observar que a espessura das camadas cristalinas formadas aumenta linearmente com o aumento da temperatura e o tempo de tratamento térmico nos intervalos estudados. Tal comportamento é compatível com outros sistemas vítreos reportados na literatura (DIAZ-MORA *et al.*, 2000). Para as temperaturas de 825 °C e 850 °C durante 30 min no vidro LZSA, conforme mostra o gráfico da Figura 14, não foram determinadas as espessuras das camadas cristalinas formadas já que, neste caso, o processo de crescimento das mesmas era muito incipiente e consequentemente as camadas apresentaram-se de maneira desuniforme. Além disso, foi possível determinar, no intervalo de temperatura e tempo estudados, as taxas de crescimento das camadas cristalinas formadas nos materiais LZS e LZSA, conforme mostrado na Tabela 3, correspondentes a inclinação das retas formadas.

Tabela 3 – Evolução da taxa de crescimento das camadas cristalizadas nos vidros dos sistemas LZS e LZSA em função da temperatura.

Vidro	Temperatura (°C)					
	825	850	875	900	925	950
	Taxa de crescimento (µm/min)					
LZS	-----	5,89 ± 0,57	13,31 ± 1,58	16,31 ± 2,19	17,87 ± 1,50	24,43 ± 2,37
LZSA	0,69 ± 0,05	1,57 ± 0,08	1,96 ± 0,06	2,52 ± 0,06	4,80 ± 0,07	-----

Analisando o Tabela 3, a taxa de crescimento da espessura da camada cristalina no vidro aumenta rápida e continuamente no intervalo de temperaturas entre 850 – 950 °C, correspondentes aos eventos E_2 nas Figuras 8 e 9.

A Figura 16 mostra micrografias (MEV) de vidros do sistema LZS tratados em (a) 875 °C por 90 min e (b) 925 °C por 60 min. Na Figura 17 são exibidas imagens obtidas por MEV das secções transversais de vidro LZSA tratados a: (a) 825 °C por 120 min e (b) 900 °C por 90 min. Percebe-se que camadas cristalizadas com cristais colunares formados a partir da superfície livre da amostra de vidro evidenciando, desta maneira, o mecanismo de cristalização superficial.

Figura 16 – Micrografias (MEV) de amostras de vidro LZS tratadas termicamente a: (a) 875 °C por 90 min e (b) 925 °C por 60 min. Aumento de 100x, com ataque químico (HF 2 %).

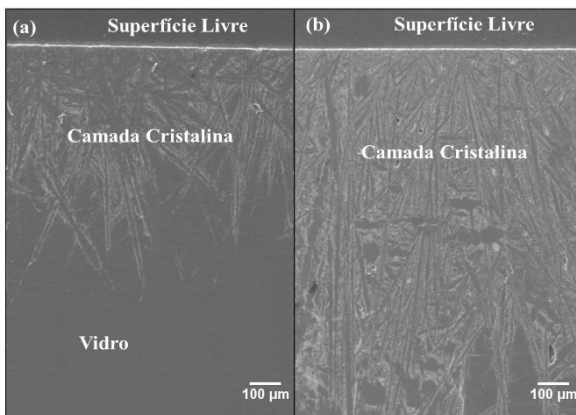
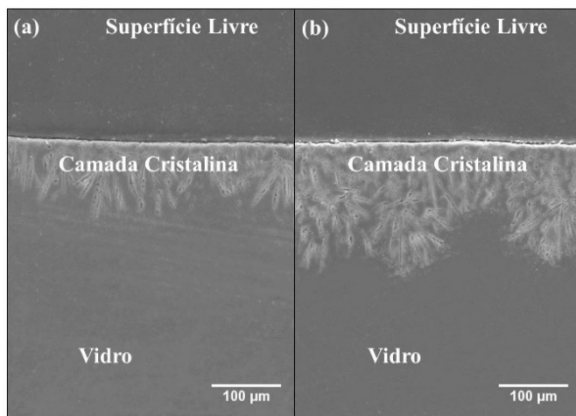


Figura 17 – Micrografias (MEV) de amostras de vidro LZSA tratadas termicamente a: (a) 825 °C por 120 min e (b) 900 °C por 90 min. Aumento de 200x, com ataque químico (HF 2 %).



As espessuras das camadas cristalinas formadas nas superfícies das amostras dos vidros aumentam rapidamente e de maneira contínua. A faixa de temperatura em questão corresponde àquela em que ocorre o primeiro evento de cristalização. Tais informações, juntamente com os resultados apresentados no Tabela 3, possibilitam estabelecer ciclos

térmicos de tal modo a proporcionar vidros com camadas cristalizadas com espessuras bem definidas (controle do processo).

Na Figura 18, são apresentados os difratogramas de raios X de amostras dos pós de vidro LZS tratados a 875 °C por 90 min (a) e a 925 °C por 60 min (b). A Figura 19 mostra os difratogramas dos pós de vidro LZSA, tratados termicamente a 825 °C por 120 min (a) e 900 °C por 90 min (b).

Figura 18 – Difratogramas de raios X de amostras de vidro LZS tratadas termicamente: (a) 875 °C por 90 min; (b) 925 °C por 60 min. (A= $\text{Li}_2\text{ZrSiO}_6$; MS= Li_2SiO_3).

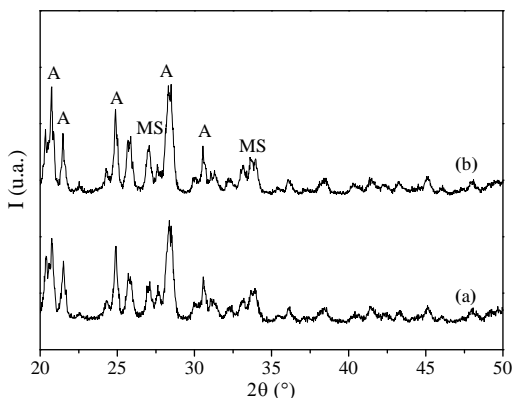
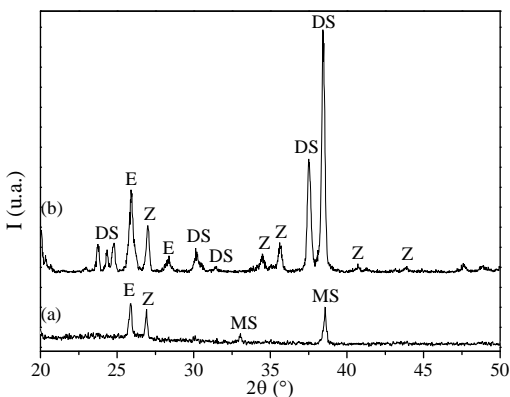


Figura 19 – Difratogramas de raios X das superfícies de amostras de vidro LZSA tratadas termicamente a: (a) 825 °C por 120 min; (b) 900 °C por 90 min. (MS= Li_2SiO_3 ; Z= ZrSiO_4 ; E= $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (espodumênio-β); DS= $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).



A partir dos difratogramas dos vidros LZS tratados termicamente conforme Figura 18 (a) e (b), foram identificados silicatos de zircônio e lítio, $\text{Li}_2\text{ZrSiO}_6$ (JCPDS N° 36-0049) e metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 (JCPDS N° 29-0828) como principais fases cristalinas formadas nas camadas cristalizadas. Como observado, houve um incremento na intensidade dos picos relativos às fases cristalinas formadas, com o aumento da temperatura de 875 °C, Figura 18 (a), para 925 °C, Figura 18 (b), indicando a efetividade dos tratamentos térmicos realizados. De acordo com outras pesquisas (ARCARO *et al.*, 2014; TEIXEIRA *et al.*, 2012) as principais fases cristalinas formadas em pós de vidro do sistema LZS na temperatura de cristalização são as mesmas encontradas neste estudo.

A partir da análise da Figura 19 (a) é possível perceber que o processo de cristalização superficial a 825 °C foi apenas iniciado (picos de baixa intensidade). Há presença de espodumênio- β ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, JCPDS N° 35-0794), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3 , JCPDS N° 29-0828) e silicato de zircônio (ZrSiO_4 , JCPDS N° 72-0402). Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, conforme mostra a Figura 19 (b), a banda amorfa não é mais evidente e o metassilicato de lítio transforma-se em dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, JCPDS N° 24-651), enquanto a intensidade dos picos referentes às demais fases cristalinas formadas a 825 °C aumenta, indicando que a fração cristalizada na amostra aumentou significativamente, semelhante ao comportamento já reportado pela literatura (ARCARO, 2013; MONTEDO, 2005).

4.2.3 Estudo da cinética de cristalização e fases formadas nas amostras ensaiadas mecanicamente

As Figuras 20 e 21 exibem a espessura de camada cristalizada em função do tempo para diferentes temperaturas de tratamentos térmicos nos vidros LZS e LZSA, que são 775 e 700 °C, respectivamente. A partir das equações obtidas com a linearização das retas, foi calculada a taxa com que ocorre o crescimento da camada cristalina, que é a própria inclinação da reta em ambos os casos.

Figura 20 – Variação da espessura de camada cristalizada em função do tempo de tratamento térmico para o vidro LZS para a temperatura de 775°C.

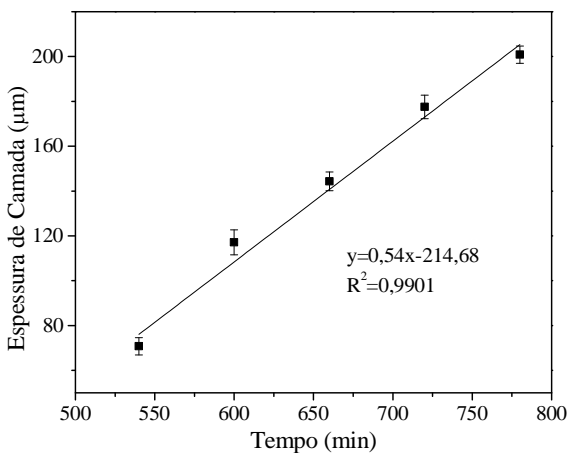
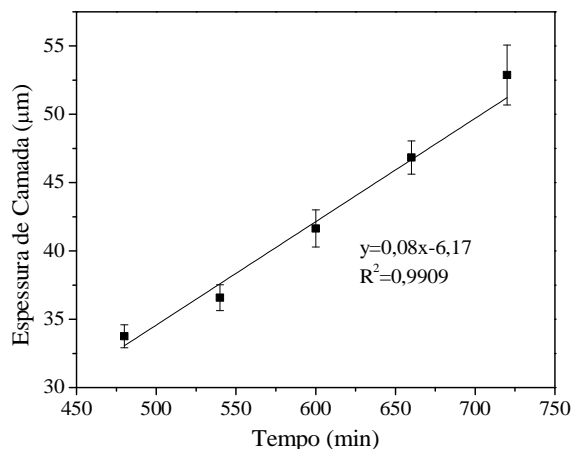


Figura 21 – Variação da espessura de camada cristalizada em função do tempo de tratamento térmico para o vidro LZSA para a temperatura de 700 °C.



Para o vidro LZS a taxa encontrada foi de $0,54 \pm 0,03$ µm/min enquanto no caso do vidro LZSA foi de $0,08 \pm 0,01$ µm/min. Estas taxas foram mais baixas que as obtidas em etapa similar anteriormente descrita, seção 4.2.2. Isto ocorreu pois as temperaturas escolhidas para os tratamentos térmicos das amostras destinadas a análise do

comportamento mecânico, encontram-se nos inícios dos respectivos picos de cristalização E_2 , nas Figuras 8 e 9. Sendo assim, era esperado que as taxas de crescimento cristalino fossem inferiores.

As Figuras 22 e 23 exemplificam as diferentes camadas cristalinas formadas nos corpos de prova dos vidros dos sistemas LZS e LZSA, respectivamente, tratados em diferentes tempos.

Figura 22 – Micrografias (MEV) de amostras de vidro do sistema LZS tratadas termicamente a 775 °C por: (a) 540 e (b) 780 min. Aumento de 400x, com ataque químico (HF 2 %).

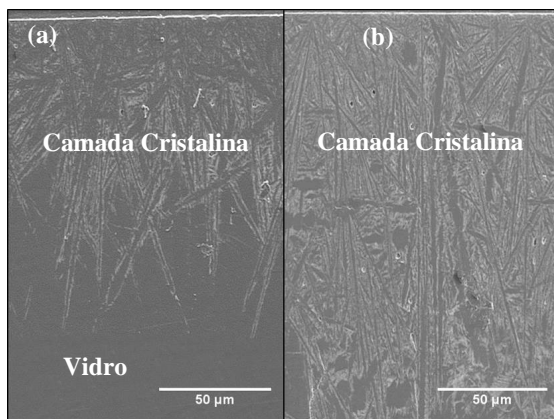
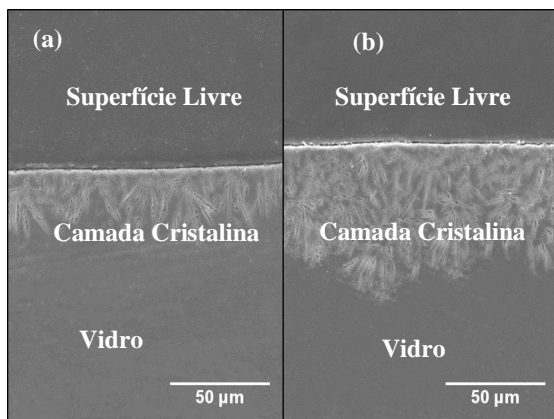


Figura 23 – Micrografias (MEV) de amostras de vidro do sistema LZSA tratadas termicamente a 700 °C por: (a) 480 e (b) 720 min. Aumento de 400x, com ataque químico (HF 2 %).



A Figura 22 (a) mostra o vidro LZS tratado termicamente a 775 °C com tempo de patamar de 540 min, enquanto a Figura 22 (b) apresenta um vidro de LZS tratado na mesma temperatura em um tempo de 780 min. Com o aumento do tempo de patamar na temperatura de tratamento térmico há um incremento na espessura da camada cristalina formada de 70 para 200 µm, aproximadamente. Já a Figura 23 (a) mostra um vidro do sistema LZSA tratado termicamente a 700 °C com tempo de patamar de 480 min e a Figura 23 (b) mostra um vidro LZSA tratado a 700 °C por 720 min. Ambas as imagens, indicam que há um acréscimo na espessura da camada, de 33 para 53 µm, com o aumento do tempo de patamar na temperatura de tratamento térmico.

Na Figura 24 são apresentados os difratogramas de raios X para as amostras de vidro LZS sem tratamento de cristalização (a), e tratadas termicamente a 775 °C por diferentes tempos, isto é, (b) 540, (c) 600, (d) 660, (e) 720 e (f) 780 min, respectivamente. São mostrados na Figura 25 os difratogramas de raios X dos vidros LZSA sem tratamento térmico (a) e tratadas termicamente a 700 °C por diferentes tempos (b) 480, (c) 540, (d) 600, (e) 660 e (f) 720 min, respectivamente.

Figura 24 – Difratogramas de raios X de amostras de vidro LZS (a) sem tratamento e tratadas termicamente a 775 °C por: (b) 540, (c) 600, (d) 660, (e) 720 e (f) 780 min. (A= $\text{Li}_2\text{ZrSiO}_6$; MS= Li_2SiO_3).

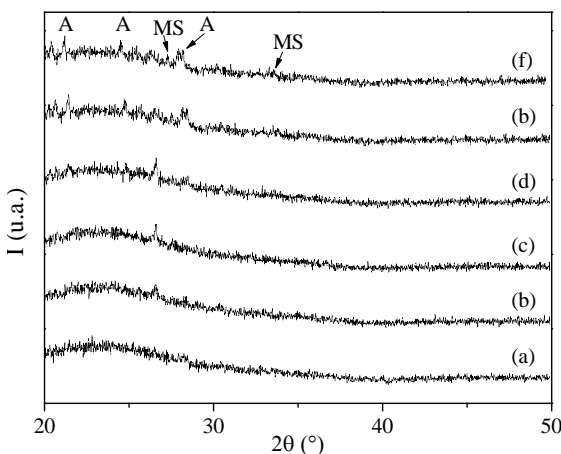
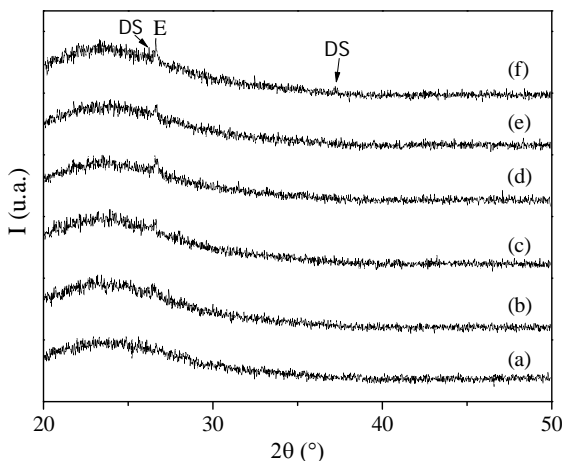


Figura 25 – Difratogramas de raios X de amostras de vidro LZSA em (a) sem tratamento e tratadas termicamente a 700 °C por: (b) 480, (c) 540, (d) 600, (e) 660 e (f) 720 min (E= $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (Espodumênio- β); DS= $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).



Para o LZS, Figura 23, as principais fases identificadas são silicatos de zircônio e lítio, $\text{Li}_2\text{ZrSiO}_6$ (JCPDS N° 36-0049) e metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 (JCPDS N° 29-0828). No caso do LZSA, Figura 24, foi identificada a presença de espodumênio- β ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, JCPDS N° 35-0794) e dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, JCPDS N° 24-651).

As curvas de DRX apresentadas são características de materiais que apresentam fases amorfas. Os picos relativos a cada fase cristalina formada apresentam-se numa baixa intensidade porque há, no material, uma grande parcela que não foi cristalizada. Entretanto, à medida que se aumenta o tempo de tratamento térmico, ocorre um aumento na cristalinidade do material para ambas as composições, evidenciado pela formação de picos que podem ser vistos nas Figura 23 (f) e Figura 24 (f).

4.3 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO

A Tabela 4 mostra os valores das espessuras de camadas cristalinas após os tratamentos térmicos, nas temperaturas de 775 e 700 °C para o LZS e LZSA, respectivamente. Sequentemente aos tratamentos térmicos, foram avaliadas as propriedades mecânicas das amostras, conforme descrito posteriormente.

Tabela 4 – Espessura de camada cristalina atingida nos tratamentos térmicos para os vidros LZS e LZSA.

<i>Sistema</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Espessura (μm)</i>
<i>LZS</i>	540	70,79±3,85
	600	117,09±5,58
	660	144,34±4,16
	720	177,54±5,27
	780	200,85±3,86
<i>LZSA</i>	480	33,75±0,85
	540	36,58±0,94
	600	41,86±1,36
	660	47,86±1,22
	720	52,88±2,20

4.3.1 Módulo de elasticidade

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados os resultados obtidos para o ensaio de módulo de elasticidade para o vidro, sem tratamento térmico e com camadas cristalizadas superficialmente, dos sistemas LZS e LZSA, respectivamente.

Figura 26 – Módulo de elasticidade para o sistema LZS nas condições (* ST) sem tratamento térmico e com diferentes espessuras de camada cristalina.

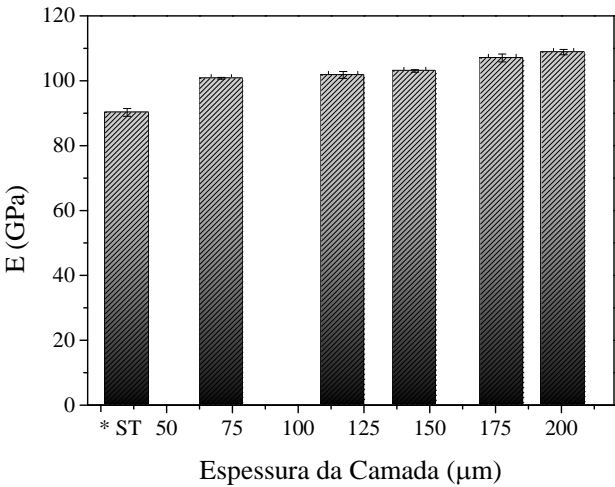
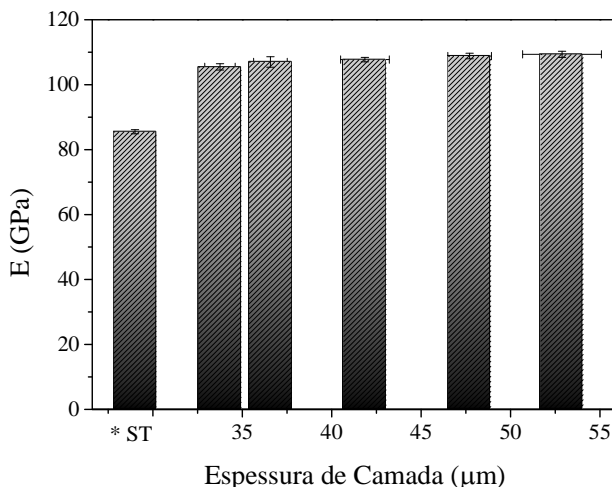


Figura 27 – Módulo de elasticidade para o sistema LZSA nas condições (* ST) sem tratamento térmico e com diferentes espessuras de camada cristalina.



Para o vidro LZS, Figura 26, foi observado um incremento de 10,51 GPa no valor do módulo de elasticidade, comparando-se o vidro sem tratamento térmico e aquele cuja camada cristalizada foi de $70,79 \pm 3,89 \mu\text{m}$. A partir deste ponto, entretanto, o módulo de elasticidade foi aumentando gradativamente conforme o aumento da espessura da camada cristalina chegando ao máximo de $108,85 \pm 0,83 \text{ GPa}$ para uma camada de $200,85 \pm 3,86 \mu\text{m}$. A maior fração cristalina no material, como apresentado no difratograma do LZS, Figura 24, foi a provável causa no incremento desta propriedade.

No vidro LZSA, Figura 27, comparando-se o vidro sem tratamento térmico e aquele tratado termicamente com camada formada de $33,75 \pm 0,85 \mu\text{m}$, o aumento apresentado foi de 19,96 GPa. À medida que a camada cristalina superficial foi crescendo, os valores de módulo de elasticidade também aumentam, chegando a um valor máximo de $109,36 \pm 0,96 \text{ GPa}$ quando a camada cristalina formada foi de $52,88 \pm 2,20 \mu\text{m}$. Similarmente ao comportamento apresentado pelo vidro LZS, as amostras do sistema LZSA, apresentaram um acréscimo no módulo de elasticidade com o aumento da fração cristalina, demonstrado no difratograma da Figura 25.

Por ser uma propriedade intrínseca do material, os valores obtidos são dependentes da composição química, cristalinidade e defeitos internos do material (VAN VLACK, 2000). Como o material apresenta

camada cristalizada apenas superficialmente, os resultados apresentados correspondem, na realidade, a junção dos resultados obtidos das fases cristalinas presentes superficialmente e do vidro no interior do corpo de prova. De fato, esta propriedade, neste caso, deve ser analisada de um ponto de vista microestrutural, ou seja, levando em consideração as fases formadas durante os tratamentos térmicos realizados. O acréscimo no módulo de elasticidade está, provavelmente, relacionado com o aumento da cristalinidade superficial no material, uma vez que a técnica utilizada obtém o resultado da propriedade a partir do estímulo mecânico da superfície.

4.3.2 Resistência à flexão

As Figuras 28 e 29 mostram a resistência mecânica à flexão para os vidros LZS e LZSA, respectivamente, em função da camada cristalina superficial formada.

Figura 28 – Resistência mecânica à flexão com a evolução da camada cristalina no sistema LZS (* ST = Vidro sem tratamento térmico).

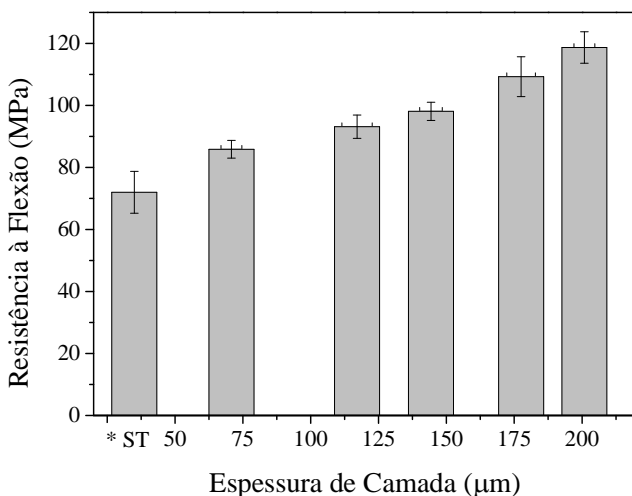
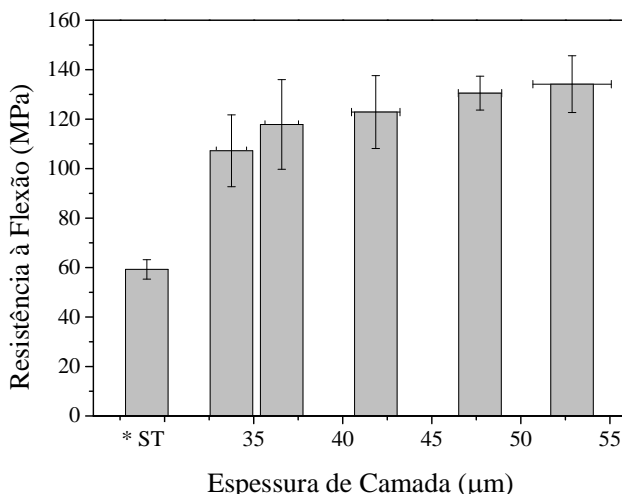


Figura 29 – Resistência mecânica à flexão com a evolução da camada cristalina no sistema LZSA (* ST = Vidro sem tratamento térmico).



Analisando as Figuras 28 e 29 pode-se ver que o tratamento de cristalização dos vidros LZS e LZSA promove um aumento de resistência mecânica à flexão comparando-se àqueles sem tratamento térmico. Na Figura 27, verifica-se que estes valores variam entre $71,97 \pm 6,75$ MPa, no vidro sem tratamento de cristalização e $118,69 \pm 5,07$ MPa quando a camada atingiu $200,85 \pm 3,86$ μm no sistema LZS. No vidro LZSA o ganho de resistência à flexão é mostrado na Figura 28 em que os resultados variam de $59,26 \pm 3,92$ para $134,15 \pm 11,46$ MPa, no vidro com a formação de camada com espessura de $52,88 \pm 2,20$ μm. Na prática, segundo Strand (1986), materiais vítreos e vitrocerâmicos podem apresentar resistência mecânica à flexão entre 70 e 320 MPa.

As cerâmicas são consideradas materiais de natureza frágil, ou seja, a energia dispendida ao material que provoca um esforço, é absorvida sem provocar deformação, até um ponto crítico, no qual, ocorre a fratura do material. A característica de baixa tenacidade à fratura apresentada pelos materiais cerâmicos, é consequência dos tipos de ligações químicas existentes (REED, 1995). As propriedades mecânicas dos materiais são dependentes da composição química, mas, principalmente, da microestrutura formada no material. Também, pelos defeitos presentes, que atuam como concentradores de tensão na estrutura do material, os valores obtidos apresentam uma dispersão relativamente elevada.

A tensão de compressão na superfície do vidro, gerada pela cristalização superficial, é útil no incremento das propriedades mecânicas pois qualquer tensão aplicada no material deve ser mais elevada do que aquela gerada pela camada compressiva, para promover a propagação de uma falha (VARSHNEYA, 1993). Este aumento da resistência mecânica também é decorrente da formação da própria camada cristalina no material pois, devido a maior interação entre os átomos, requer uma maior energia para a fratura da estrutura. Além disso, a camada cristalina superficial pode ocasionar um aumento na distância que a trinca (falha) terá que percorrer, ou seja, os cristais formados, mesmo que dispersos na matriz vítrea, agem como partículas de reforço e dispersão da tensão, dificultando a propagação da trinca (REED, 1995).

4.3.3 Microdureza *Vickers* (H_v)

São apresentados nas Figuras 30 e 31 os resultados obtidos no ensaio de microdureza *Vickers* das camadas cristalinas superficiais formadas nos vidros LZS e LZSA, respectivamente, para cada espessura de camada formada.

Figura 30 – Microdureza *Vickers* com evolução no tempo de tratamento para o sistema LZS (* ST = Vidro sem tratamento térmico).

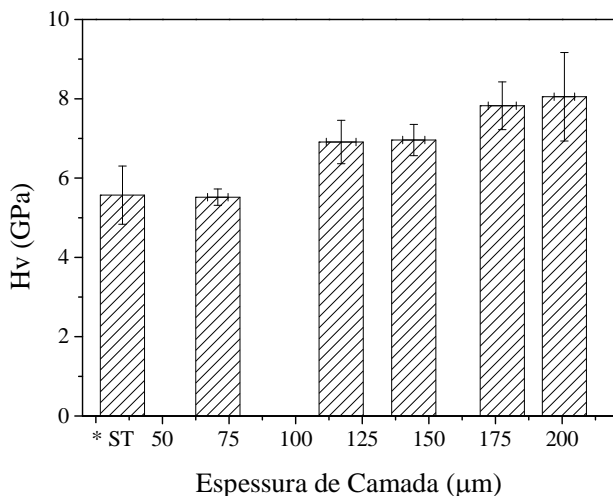
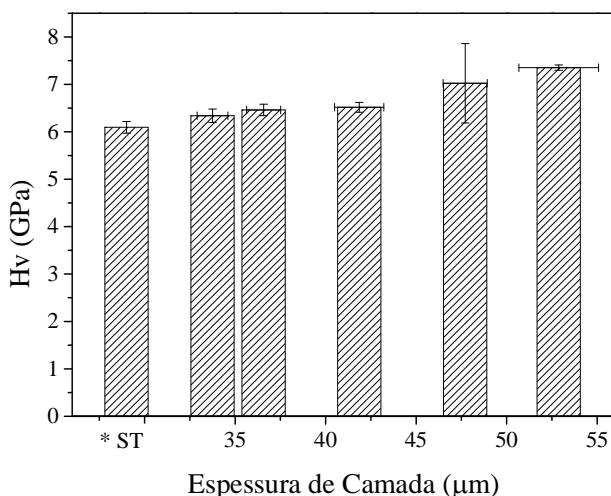


Figura 31 – Microdureza *Vickers* com evolução no tempo de tratamento para o sistema LZSA (* ST = Vidro sem tratamento térmico).



Pela análise da Figura 30 verifica-se que o valor de microdureza *Vickers* para a primeira espessura de camada atingida no vidro LZS, manteve-se equivalente àquele obtido para o vidro sem tratamento de cristalização. Porém, as camadas cristalinas formadas, com espessuras acima de 100 μm, proporcionaram aumento significativo dos valores de microdureza *Vickers* obtidos. No vidro LZS, o valor encontrado para a condição sem tratamento térmico de cristalização foi ligeiramente inferior ao encontrado na pesquisa de Oliveira *et al.* (1998), que obteve o valor de $6,37 \pm 0,10$ GPa.

Na Figura 31 verifica-se que as amostras do vidro LZSA apresentam elevação na microdureza *Vickers*, mesmo para aqueles vitrocerâmicos com as menores espessuras camadas cristalinas formadas. Para o vidro LZSA sem tratamento térmico, o valor da microdureza *Vickers* obtido foi ligeiramente superior daquele obtido por Cesconeto (2013), que foi de 5,80 GPa.

Ambos os vitrocerâmicos, LZS e LZSA, apresentaram comportamento análogo, aumento nos valores de microdureza *Vickers* com o crescimento das camadas cristalinas. O valor crescente da microdureza *Vickers* com a evolução da camada cristalina, pode estar relacionado com o aumento da fração cristalina no material e a formação da camada compressiva superficial, uma vez que o vidro sem tratamento térmico de cristalização apresentou uma microdureza *Vickers* menor.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Levando em consideração a sequência de atividades desenvolvidas neste trabalho e os resultados obtidos, chegou-se às seguintes conclusões:

Análises Térmicas

- a) O vidro do sistema LZS de composição $9,56\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,36\text{ZrO}_2\cdot 68,08\text{SiO}_2$ (% massa) possui uma T_g em torno de 617°C , e T_s de, aproximadamente, 677°C e um CETL de $9,52 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1} \pm 1,46$;
- b) A composição $11,70\text{Li}_2\text{O}\cdot 12,60\text{ZrO}_2\cdot 7,10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 68,60\text{SiO}_2$ (% massa) do vidro LZSA, com $T_g = 534^\circ\text{C}$ e $T_s = 580^\circ\text{C}$ e com CETL de $12,11 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1} \pm 0,42$.

Cinética de Cristalização

- a) Enquanto no vidro do sistema LZS a energia envolvida na cristalização é de $117,20\text{ kJ/mol}$, no vidro do sistema LZSA os valores são em torno de $209,35\text{ kJ/mol}$, sugerindo uma maior facilidade na cristalização para o primeiro sistema.
- b) Este fato foi comprovado experimentalmente, uma vez que, para a mesma temperatura e tempo de tratamento térmico, o sistema LZS apresentou uma camada cristalina mais homogênea do que o vidro LZSA;
- c) É possível obter-se vidros de LZS com camadas cristalizadas contendo silicatos de zircônio e lítio, $\text{Li}_2\text{ZrSiO}_6$ e metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 com espessuras variando entre 50 e $3.480\text{ }\mu\text{m}$ as quais crescem com velocidades entre, aproximadamente, 6 e $25\text{ }\mu\text{m/min}$ no intervalo de temperatura compreendido entre 850 e 950°C ;
- d) Vidros do sistema LZSA, contendo espodumênio- β e silicatos de zircônio e lítio, podem ser obtidos com espessuras variando entre 13 e $665\text{ }\mu\text{m}$, as quais crescem com velocidades compreendidas entre $0,4$ e $4,8\text{ }\mu\text{m/min}$ no intervalo de temperatura de 825 a 925°C ;
- e) As amostras destinadas a análise do comportamento mecânico do sistema LZS, apresentaram espessuras de camadas

cristalinas que variaram entre 70 e 200 μm as quais contêm silicatos de zircônio e lítio, $\text{Li}_2\text{ZrSiO}_6$ e metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 , cresceram com velocidades de $0,54 \pm 0,03 \mu\text{m/min}$ na temperatura de tratamento térmico de 775°C ;

f) Os vidros do sistema LZSA com camadas cristalizadas (contendo silicatos de zircônio e lítio, $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}$ e espodumênio- β , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) apresentaram espessuras entre 33 e 53 μm as quais crescem com velocidades de $0,08 \pm 0,01 \mu\text{m/min}$ na temperatura de tratamento de 700°C .

Avaliação do Comportamento Mecânico

a) O módulo de elasticidade dos vidros estudados teve um crescimento à medida que a camada cristalina superficial teve seu aumento;

b) A resistência mecânica à flexão do vidro LZS teve um acréscimo de aproximadamente 60%, de $71,97 \pm 6,75 \text{ MPa}$, no vidro sem tratamento, para $118,69 \pm 5,07 \text{ MPa}$, naquele tratados termicamente a 775°C com tempo de patamar de 780 min, onde a espessura de camada foi de $200,86 \pm 3,86 \mu\text{m}$;

c) Para o vidro LZSA, houve um aumento de aproximadamente 226% na resistência mecânica à flexão, ou seja, de $59,26 \pm 3,92 \text{ MPa}$, para o vidro sem tratamento, até $134,15 \pm 11,46 \text{ MPa}$ nos vidros com tratamento de cristalização a 700°C com patamar de 720 min e espessura de camada de $52,88 \pm 2,20 \mu\text{m}$;

d) A de microdureza *Vickers* sofreu um incremento, de 5,55 para 8,06 GPa para o LZS sem e com tratamento térmico de cristalização a 775°C e patamar de 780 min, respectivamente. Isto indicou que a formação da camada cristalina aumenta a dureza do material provavelmente devido as fases formadas e morfologia dos cristais;

e) De maneira análoga, o vidro LZSA apresentou um aumento nos valores de microdureza *Vickers*, de 6,08 GPa, no vidro sem tratamento, para 7,35 GPa, naquele tratado termicamente a 700°C por 720 min;

f) A camada cristalizada nos vidros resultou em um ganho das propriedades mecânicas devido às mudanças microestruturais da superfície do material, ou seja, de amorfo a parcialmente cristalizado, com formação de uma camada compressiva superficial.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Quantificar a fração cristalina no material, através de métodos que podem ser encontrados na literatura, estabelecendo uma proporção com a fase vítrea;
- b) Variar os parâmetros de procedimento experimental, promovendo um patamar de nucleação, por exemplo, de modo a se obterem camadas cristalinas superficiais maiores e analisar se estas apresentam influência semelhantes no comportamento mecânico do material;
- c) Promover a cristalização de forma controlada e realizar pequenas trincas superficiais, por meio de microidentações, de modo a analisar qual o tamanho limite de defeito que promove falha no material;
- d) Analisar, sob o ponto de vista microestrutural, isto é, das fases formadas, o comportamento da expansão térmica do material, e a sua influência em outras propriedades correlatas, como resistência ao choque térmico, por exemplo.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1876-9**: Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration. West Conshohocken, USA, 2009, 16p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E384-11**: Standard test method for *Knoop* and *Vickers* hardness of materials. West Conshohocken, USA, 2012, 43p.

ARCARO, S. **Síntese e caracterização de compósitos da vitrocerâmica do sistema LZS/ α -Al₂O₃ para aplicações na tecnologia LTCC**. 2013. 84 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

ARCARO, S.; CESCONETO, F.R.; PEREIRA, F.R.; OLIVEIRA, A.P.N. Synthesis and characterization of LZS/ α -Al₂O₃ glass-ceramic composites for applications in the LTCC technology. **Ceramics International**, v. 40, p. 5269-5274, 2014.

ASKLAND, D. R. **Ciencia e Ingeniería de los Materiales**. 3a. ed., México, International Thomson Editores, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRAS DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 13818**: Placas cerâmicas para revestimento. Rio de Janeiro, 1997, 78 p.

AUGIS, J.A.; BENNETT, J.E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, n. 2, p. 283–292, 1978.

BERTAN, F.M.; OLIVEIRA, A.P.N.; MONTEDO, O.R.K.; HOTZA, D.; RAMBO, C.R. The effect of microstructural features on mechanical properties of LZSA glass-ceramic matrix composites. **Cerâmica**, v. 59, p. 351-359, 2013.

BRUNGS, M.P.; MCCARTNEY, E.P. Chemical strengthening of some borosilicate glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 16, n. 2, p. 44–47, 1975.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8th ed., John Wiley & Sons Inc., 2012.

CESCONETO, F.R. **Efeito da adição de TiO_2 em matriz vitrocerâmica do sistema LZSA para tecnologia de LTCC**. 2013. 84 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

DIAZ-MORA, N.; ZANOTTO, E.D.; HERGT, R.; MULLER, R. Surface Crystallization and Texture in Cordierite Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1-3, p. 81-93, 2000.

DONALD, I. W. Review Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 12, p. 4177–4208, 1989.

DONALD, I. W. The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 4, p. 904–915, 1995.

DONALD, I. W.; METCALFE, B. L. Thermal properties and crystallization kinetics of a sodium aluminophosphate based glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 349, p. 118-122, 2004.

ERNSBERGER, F.M. Strength and strengthening of glass: part one strength of glass. **Glass Industry**, v. 47, n. 8, p. 422–427, 1966a.

ERNSBERGER, F.M. Strength and strengthening of glass: part one concluded. **Glass Industry**, v. 47, n. 8, p. 481–487, 1966b.

GARFINKEL, H.M. Strengthening glass by ion exchange. **Glass Industry**, p. 28–30, 1969.

GIASSI, L.; HOTZA, D.; ALARCON, O.E.; FREDEL, M.C.; OLIVEIRA, A.P.N. Sintering and crystallization of LZSA glass powder compacts formed by injection molding. **American Ceramic Society Bulletin**, p. 9301-9306, June, 2005.

GOUSHEGIR, S.M.; GUGLIELMI, P.O.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D.; JANSSEN, R. Fiber-matrix compatibility in LZSA glass-ceramic matrix composites. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 562-567, 2012.

KARLSSON, S.; JONSON, B.; STALHANDSKE, C. The technology of chemical glass strengthening: a review. **Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology A**, v. 51, n. 2, p. 41-54, 2010.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, p. 217-221, 1956.

MACRELLI, G. Strength issues in chemically strengthened glass. **Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro**, v. 31 n.4, p. 69-76, 2001.

MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic study of the crystallization of glass by differential scanning calorimetry. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 20, p. 81-84, 1979.

MATUSITA, K.; SAKKA, S.; MATSUI, Y. Determination of activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. **Journal of Materials Science**, v. 10, p. 961-966, 1975.

MCCARTNEY, E.R. Chemical strengthening of glass. **Proceedings of the Royal Australian Chemical Institute**, v. 39, p. 175-179, 1972.

MONTEDO, O.R.K. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA**. 2005. 142 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MONTEDO, O.R.K.; BERTAN, F.M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; KLEIN, A.N.; OLIVEIRA, A.P.N. Low thermal expansion sintered LZSA glass-ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 87, n. 7, p. 34-40, 2008.

MONTEDO, O.R.K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N.; MESZAROS, R.; TRAVINTZKY, N.; GREIL, P. Crystallization Kinetics of a β -Spodumene-Based Glass Ceramic. **Hindawi Publishing Corporation**, v. 2012, p. 1-8, 2012.

NAVARRO, J.M.F. **El estado vítreo y la estructura de los vidrios**. El Vidrio. 2. ed. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.

OLIVEIRA, A.P.N. **Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetri-vetroceramici appartenenti al sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$** . 1997. Tese (Douttorato) – Ricerche in Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Modena, Modena, Italia, 1997.

OLIVEIRA, A.P.N.: Materiales vitrocerámicos: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: Duran, A. **Introducción a los esmaltes cerámicos**, 1 ed., Faenza, Faenza Editrice Ibérica, S. L., 2002, p. 91-109.

OLIVEIRA, A.P.N.; ALARCON, O.E.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; SILIGARDI, C. Crystallization kinetics of $2\cdot3\text{Li}_2\text{O}\cdot1\cdot1\text{ZrO}_2\cdot6\cdot6\text{SiO}_2$ glass. **Physics and Chemistry of Glasses**, v.41, n.2, p. 100-104, 2000.

OLIVEIRA, A.P.N.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; RAMIS, G.; TROMBETTA, M; BUSCA, G. Properties of glasses belonging to the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 39, n. 4, p. 213-221, 1998.

OLIVEIRA, A.P.N.; MANFREDINI, T. Sintering and crystallization of a P_2O_5 -added $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glass powder system. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 10, p. 2581-2587, 2001.

OLIVEIRA, A.P.N.; MANFREDINI, T. Quantitative analysis of crystalline phases in a LZS glass-ceramic. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 88, n. 2, p. 28-31, 2009.

POZZOBOM, I.E.F.; MORAES, G.G. de; BALZER, R.; PROBST, L.F.D.; TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA, A.P.N. Glass-ceramic foams for hydrogen production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 1789-1794, 2015.

POZZOBOM, I.E.F.; SOUZA, M. de; RODRIGUES NETO, J.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA, A.P.N. Production of LZSA glass-ceramic foams by aeration and polymerization of suspension. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 529-533, 2014.

REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. New York, USA: John Wiley and Sons, 1995.

REITZ, G.M.; MONTEDO, O.R.K.; ALARCON, O.E.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Roll pressed LZSA glass-ceramic. **Advances in Science and Technology**, v. 45, p. 442-446, 2006.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering**: properties, processing and use in design. 2 ed. Salt Lake City, USA: CRC Press, 1992.

SEWARD III, T. P.; VARSNEYA, A. K. Inorganic glasses: commercial glass families, applications and manufacturing methods. In: HARPER, C. A. **Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds**. New York, McGraw-Hill, 2001. 806 p.

SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2 ed. Royal Society of Chemistry. 2005.

SHOEMAKER, A. Strengthening glass and glass-ceramics. **Glass Industry**, v. 91 n. 9, p. 26-31, 1969.

SOUZA, E. de; RAMBO, C.R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N.; FEY, T.; GREIL, P. Microstructure and properties of LZSA glass-ceramic foams. **Materials Science and Engineering A**, v. 476, p. 89-97, 2008.

STRAND, Z. **Glass Science and Technology**. Elsevier, New York. 1986. 268 p.

TEIXEIRA, J.D. **Processamento e Caracterização de Vitrocerâmica do Sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (LZS) Aplicada em Ferramenta de Corte**. 2012. 118 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

TEIXEIRA, J.D.; OLIVEIRA, A.P.N.; BOEHS, L.; CESCONETO, F.R.; SILIGARDI, C.; PEREIRA, M.A. Sintering behavior of LZS glass-ceramics. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1028-1033, 2012.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciências dos Materiais**. 13. ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2000.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. San Diego: Academic Press, 1993.

VARSHNEYA, A. K. The physics of chemical strengthening of glass: room for a new view. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2289-2294, 2010.

YOSHIMURA, H.N.; GUEDES, S.; FREDERICCI, C. Dielétrico de vidro de elevada confiabilidade mecânica e termomecânica produzido por têmpera de dois estágios (têmpera térmica + troca iônica). **Matéria**, v. 14, n. 2, p. 845-860, 2009.

ANEXO I

TRABALHOS SUBMETIDOS EM PERIÓDICOS OU EM ANAIS DE CONGRESSO NO PERÍODO

Trabalhos publicados em periódicos

SOUZA, M.T.; CESCONETO, F.R.; ARCARO, S.; TEIXEIRA, A.H.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P.N. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ obtained by melting and solid-state reaction. **Journal of Thermal Analyses and Calorimetry**, <<http://link.springer.com/article/10.1007/s10973-016-5396-8>>, Acesso em: 30 mar. 2016.

Trabalhos submetidos para publicação em periódicos

OLIVEIRA, A.P.N.; TEIXEIRA, A.H.B.; VENTURELLI, H.H.; MONTEDO, O.R.K. Cristalização superficial em vidro do sistema LZSA. **Cerâmica**, v. XXXX, n. XXXX, p. XXXX, 2016.

SOUZA, M.T.; MAIA, B.G.O.; TEIXEIRA, L.B.; OLIVEIRA, K.G. de; TEIXEIRA, A.H.B.; OLIVEIRA, A.P.N. Glass foams produced from glass bottle and eggshell wastes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. XXXX, n. XXXX, p. XXXX, 2016.

Trabalhos completos publicados em anais de congresso

TEIXEIRA, A.H.B., MARTENDAL, C.P.; BONIN, L.; SANTOS, V.I. dos; ARCARO, S.; OLIVEIRA, A.P.N. Cristalização superficial controlada em vidro do sistema LZS. In: **59º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2015, Aracaju (SE), CD – Anais do 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica v. 1, p. 1532-1541, 2015.

MARTENDAL, C.P.; TEIXEIRA, A.H.B., BONIN, L.; SANTOS, V.I. dos; ARCARO, S.; OLIVEIRA, A.P.N. Cristalização superficial controlada em vidro do sistema LZSA. In: **59º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2015, Aracaju (SE), CD – Anais do 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. 1, p. 1567-1576, 2015.

ANEXO II

Tabela com as espessuras médias das camadas cristalinas obtidas variando o tempo e a temperatura de tratamento para os sistemas LZS e LZSA

	Tempo (min)	30	60	90	120	150
LZS	Temperatura (°C)	Espessura (µm)				
	850	49,99 ± 14,17	163,51 ± 19,98	351,94 ± 9,24	483,48 ± 44,83	774,16 ± 44,40
	875	96,01 ± 38,86	261,84 ± 85,75	641,06 ± 77,83	1068,18 ± 31,76	1689,31 ± 45,85
	900	492,10 ± 85,17	566,67 ± 24,69	1078,22 ± 26,39	1827,85 ± 65,23	2308,74 ± 186,76
	925	528,66 ± 77,29	1104,93 ± 72,19	1406,30 ± 80,55	2278,06 ± 44,11	2622,69 ± 63,03
	950	617,47 ± 97,10	1164,59 ± 126,69	1863,13 ± 153,76	2770,91 ± 68,24	3479,38 ± 117,93
LZSA	Temperatura (°C)	Espessura (µm)				
	825	13,38 ± 2,07	28,30 ± 6,68	54,96 ± 6,79	71,40 ± 5,78	91,47 ± 10,17
	850	15,53 ± 8,13	27,92 ± 4,24	61,78 ± 6,09	133,54 ± 6,27	162,17 ± 6,38
	875	12,18 ± 2,23	49,56 ± 21,45	95,04 ± 13,77	128,24 ± 9,62	265,75 ± 7,18
	900	68,28 ± 3,08	103,92 ± 12,07	189,78 ± 7,50	299,97 ± 6,10	375,54 ± 8,33
	925	17,75 ± 3,54	85,38 ± 14,12	254,00 ± 5,89	665,36 ± 11,78	440,65 ± 7,01

ANEXO III

Tabela-Resumo com algumas propriedades dos vidros e vitrocerâmicos LZS e LZSA (¹medida realizada; ²calculada pelo método de Appen; ---- não apresenta/não determinado).

Material	Condição	Propriedades							
		Camada Formada (µm)	ρ ⁱ (g/cm³)	ρ ² (g/cm³)	CETL ¹ (X10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	CETL ² (X10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Módulo Elástico (GPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Microdureza Vickers (GPa)
LZS	Sem Tratamento	----	2,6859±0,0010	2,68±0,01	9,52±1,46	7,09±0,34	90,26±1,19	71,97±6,75	5,56±0,73
	775°C/540 min	70,79±3,85	2,6844±0,0008	----	----	----	100,77±0,25	85,87±2,85	5,52±0,21
	775°C/600 min	117,09±5,58	2,6890±0,0022	----	----	----	101,79±1,06	93,13±3,76	6,91±0,55
	775°C/660 min	144,34±4,16	2,6875±0,0006	----	----	----	103,02±0,41	98,09±2,93	6,96±0,39
	775°C/720 min	177,54±5,27	2,6885±0,0010	----	----	----	107,03±1,21	109,27±6,41	7,82±0,60
	775°C/780 min	200,85±3,86	2,6871±0,0007	----	----	----	108,85±0,83	119,69±5,07	8,05±1,11
LZSA	Sem Tratamento	----	2,5534±0,0010	2,55±0,05	12,11±0,42	8,26±0,47	85,52±0,65	59,27±3,92	6,09±0,12
	700°C/480 min	33,75±0,85	2,5570±0,0022	----	----	----	105,47±0,98	107,22±14,53	6,34±0,14
	700°C/540 min	36,58±0,94	2,5624±0,0028	----	----	----	107,01±1,62	117,85±18,12	6,46±0,12
	700°C/600 min	41,86±1,36	2,5542±0,0009	----	----	----	107,73±0,68	122,86±17,75	6,52±0,10
	700°C/660 min	47,86±1,22	2,5550±0,0003	----	----	----	108,83±0,85	130,52±6,85	7,02±0,84
	700°C/720 min	52,88±2,20	2,5564±0,0025	----	----	----	109,36±0,96	134,15±11,46	7,35±0,06